= 1446

# revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

ianuarie 1979
1
vol. 30 . pag. 1–100

★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI – ROMÂNIA ★

# romanian tyres

# VICTORIA DANUBIANA

● conventional tyres for motor-cars ● radial tyres for motor-cars, textile/textile, textile/metal and with metalic cord ● conventional tyres for trucks ● radial tyres for trucks, textile/metal all steel and with metalic breaker ● diagonal tyres for trucks ● tyres for trucks and agricultural machines ● tyres for plant transport means

The products are exported through

DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Splaiul Independenței ● Bucharest — ROMANIA ● Telephone: 49 50 10, 49 50 60 ● Telex: 11489, 11748, 11842, 10074
DANAZ-R ● P.O.B.: 3915

1979 MAR 2


# revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ianuarie 1979
1
vol. 30 · pag. 1–100



* * *

**Un fierbinte omagiu al partidului, al poporului**
**SĂRBĂTORIREA TOVARĂȘEI ELENA CEAUȘESCU**

GH. SURPĂȚEANU, N. NAUM, V. ABABI, F. VITAN ȘI M. CONSTANTINESCU
**Alchilarea toluenului cu etanol și izopropanol. I. Calculul funcțiilor de reactivitate** 15

N. BĂRBULESCU ȘI I. SEBE
**Sinteza și stabilirea structurii unor spiroizoxazoline** 18

ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, A.-M. ARITON, A. TOPORAN, M. ZAHARIA ȘI GR. STĂNESCU
**Aspecte privind hidroliza uleiului de ricin** 23

L. FILIPESCU ȘI S. BÂCLEA
**Cinetica nucleației sulfatului de calciu din soluții saline concentrate** 26

A. TUDOR, V. DOMOCOȘ, FL. BUNUȘ ȘI N. BOLD
**Cinetica și mecanismul reacției U(VI) cu Fe(II) în mediu de acid fosforic** 31

T. OSTROVEANU ȘI CR. BUCUR
**Modificări aduse metodei Chao-Seader pentru calculul constantelor de echilibru** 35

L. BADEA ȘI C. CRAIU
**Modelul bilanțului de materiale al unui proces pseudocontinuu** 39

I. SIMINICEANU ȘI C. CALISTRU
**Bilanțul termic în procesul global de reformare primară a metanului cu vapori de apă** 45

R. MIHAIL, GR. BOZGA ȘI V. SIMA
**Control optimal al regimului dinamic al unui reactor (R)** 51

I. M. BELCEA
**Liniarizarea unui model matematic pentru optimizarea structurilor schemelor complexe** 57

V. I. POP
**Oxidarea sulfurilor cu peroxid de hidrogen în mediu alcalin** 60

L. ONICIU, E. M. RUS ȘI I. BOCHIȘ
**Electrozi de cărbune activați cu ftalocianină de fier utilizați la reducerea oxigenului** 62

B. POPESCU ȘI O. RADOVICI
**Dizolvarea componentelor din aliajele de Cu-Sn în timpul coroziunii în mediu neutru și acid** 64

R. DOBRE
**Capacitatea de protecție a aminelor primare și secundare și a cromaților acestora cu 6 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă** 68

C. LUCA, C. BALOESCU, GH. SEMENESCU, T. ȚOLEA ȘI E. SEMENESCU
**Senzori electrochimici pentru dozarea unor produse farmaceutice** 72

I. NEDA, P. ȘOIMU, I. TALOȘ ȘI R. VÎLCEANU
**Analiza gaz-cromatografică a halogenurilor acizilor fosfonici și fosforici, prin derivatizare cu metoxid de sodiu și dietilamină** 75

GH. ZUCHI
**Determinarea spectrofotometrică a ionului $UO_2^{2+}$ cu esterul monoetilic al acidului izo-butilamino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (izo-BAHBF)** 79

SCURTE COMUNICĂRI

S. GOCAN ȘI C. KONNERT
**Separarea unor fenoli polihidroxilici prin cromatografia în strat subțire de pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă** 82

E. JERCAN ȘI I. MATEI
**Determinarea complexonometrică a Pb (II)** 83

**● Noutăți pe meridiane 84 ● Din țările socialiste 90 ● Documentare 91 ● Brevete 17, 22, 78, 89**


Coperta: Întreprinderea chimică-Rîșnov. Vedere parțială

# CONTENTS


* * *

**Fêtting Acad. Dr. Eng. Elena Ceaușescu**

GH. SURPĂȚEANU, N. NAUM, V. ABABI, F. VITAN. M. CONSTANTINESCU

**The alkylation of toluene with ethanol and isopropanol. I. The calculus of the reactivity functions** 15

N. BĂRBULESCU, I. SEBE

**The synthesis and the determining of the structure of some spiroisoxasolines** 18

ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, A.M. ARITON, A. TOPORAN, M. ZAHARIA, GR. STĂNESCU

**Aspects concerning the hydrolisis of the castor oil** 23

L. FILIPESCU, S. BÂCLEA

**The cynetics of the nuclease of the calcium sulphate from concentrated salt brines** 26

A. TUDOR, V. DOMOCOȘ, FL. BUNUȘ, N. BOLD

**The cynetics and the mechanism of the U(VI) reaction with Fe (II) in a phosporic acid medium** 31

T. OSTROVEANU, GR. BUCUR

**Modifications of the Chao-Seader method for the calculus of the equilibrium constant** 35

L. BADEA, C. CRAIU

**The model of the material balance of a pseudocontinous process** 39

I. SIMINICEANU, C. CALISTRU

**The thermic balance in the overall process of primary reformation of methane with water vapours** 45

R. MIHAIL, GR. BOZGA, V. SIMA

**Optimal control of the dynamic regime of a R reactor** 51

I.M. BELCEA

**The linearization of a mathematical model for optimizing the structure of a complex flow sheet** 57

V.I. POP

**The oxydation of the sulphides with hydrogen peroxide in an alkaline medium** 60

L. ONICIU, E.M. RUS, I. BOCHIȘ

**Coal electrodes activated with iron phtalocyanines used for the reduction of oxygen** 62

B. POPESCU, O. RADOVICI

**The dissolution of components of Cu-Sn alloys during the corrosion in neutral and acid media** 64

R. DOBRE

**The protection capacity of the primary and secondary amines and of their chromates with six and twelve carbon atoms in the molecule** 68

C. LUCA, C. BALOESCU, GH. SEMENESCU, T. ȚOLEA, E. SEMENESCU

**Electrochemical sensor for the dosage of some pharmaceutical products** 72

I. NEDA, P. ȘOIMU, I. TALOȘ, R. VÎLCEANU

**The gas-chromatographic analysis of the halogens of phosphonic and phosophoric acids, by the derivatization with natrium methoxide and diethylamine** 75

GH. ZUCHI

**The spectrophotometric determination of the $UO_2^{2+}$ ion with the monoethylic ester of the iso-butylamino-*o*-hydroxybenzyl phosphoric** 79

**BRIEF REPORTS**

S. GOCAN, C. KONNERT

**The dissociation of some polyhydroxylic phenols by chromatography on a thin bed of glass powder impregnated with polyamide.** 82

E. JERCAN, I. MATEI

**The chelatometric determination of Pb (II)** 83



The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 12-202 România
COVER: The Chemical Works Rișnov-Partial View.


# СОДЕРЖАНИЕ


* * *

**Юбилей акад. др. инж. Елены Чаушеску**

Г. СУРПЭЦЯНУ, Н. НАУМ, В. АБАБИ, Ф. ВИТАН, М. КОНСТАНТИНЕСКУ

**Алкилирование толуола этанолом и изопропанолом. I. Вычисление функций реакционной способности** 15

Н. БЭРБУЛЕСКУ, И. СЕБЕ

**Синтез и определение структуры некоторых спироизоксазолинов** 18

СТ. АНАСТАСИУ, Р. ЙОРДЭНЕСКУ, А. М. АРИТОН, А. ТОНОРАН, М. ЗАХАРИЯ, ГР. СТЭНЕСКУ

**Некоторые проблемы гидролиза касторового масла** 23

Л. ФИЛИПЕСКУ, С. БЫКЛЯ

**Кинетика нуклеации сульфата кальция из концентрированных соленых растворителей** 26

А. ТУДОР, В. ДОМОКОШ, ФЛ. БУНУШ, Н. БОЛД

**Кинетика и механизм реакции U(VI) с Fe(II) в фосфорнокислой среде** 31

Т. ОСТРОВЯНУ, КР. БУКУР

**Модификация метода Чао-Сидера для вычисления постоянных равновесия** 35

Л. БАДЯ, К. КРАЮ

**Модель материального баланса псевдонепрерывного процесса** 39

И. СИМИНИЧАНУ, К. КАЛИСТРУ

**Термобаланс глобального процесса первичной реформации метана водяными парами** 45

Р. МИХАИЛ, ГР. БОЗГА, В. СИМА

**Оптимальний контроль динамического режима реактора R** 51

И. М. БЕЛЧА

**Линеаризация математической модели оптимизации структур сложных схем** 57

В. И. ПОП

**Окисление сульфидов перекисью водорода в щелочной среде** 60

Л. ОНИЧУ, Е. М. РУС, И. БОКИШ

**Угольные электроды активированные фталоцианином железа применяемые в восстановлении железа** 62

Б. ПОПЕСКУ, О. РАДОВИЧ

**Растворение компонентов сплавов Cu—Sn при коррозии в нейтральной и кислотной средах** 64

Р. ДОБРЕ

**Защитная способность первичных и вторичных аминов и хроматов с шестью до двенадцатью атомами углерода в молекуле** 68

К. ЛУКА, К. БАЛОЕСКУ, Г. СЕМЕНЕСКУ, Т. ТОЛЯ, Е. СЕМЕНЕСКУ

**Электрохимические датчии для дозировки некоторых лекарственных веществ** 72

И. НЕДА, П. ШОЙМУ, И. ТАЛОШ, Р. ВЫЛЧАНУ

**Газовохроматографический анализ галогенидов фосфоновых и фосфорных кислот дериватизацией метокисью натрия и диэтиламином** 75

Г. ЗУКИ

**Спектрофотометрическое определение иона $UO_2^{+2}$ моноэтиловым изобутиламино-о-гидробензилфосфоновой кислоты** 79

**КРАТКИЕ СООБЩЕННЯ**

С. ГОКАН, К. КОННЕРТ

**Разделение некоторых полигидроксиловых фенолов методом хроматографии на тонкой пленке стеклянного порошка пропитанного полиамидом** 82

Е. ЖЕРКАН, И. МАТЕЙ

**Комплексонометрическое определение Pb(II)** 83



Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 12-202 România,
ОБЛОЖКА: Химическое предприятие Рышнов Частичний Внд.

# INHALT


* * *

**Die Feier zum Jahrestag der Akad. Dr. Ing. Elena Ceauşescu**
GH. SURPĂŢEANU, N. NAUM, V. ABABI, F. VITAN, M. CONSTANTINESCU

**Alkylierung des Toluols mit Äthanol und Isopropanol. I. Berechnung der Reaktivitätsfunktionen** 15
N. BĂRBULESCU, I. SEBE

**Synthese und Festlegung der Gefüge einiger Spyroisoxasoline** 18
ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, A. M. ARITON, A. TOPORU, M. ZAHARIA, GR. STĂNESCU

**Aspekte der Hydrolyse des Rizinusöls** 23
L. FILIPESCU, S. BÎCLEA

**Kinetik der Keimkristallbildung des Kalziumsulfats aus konzentrierten Salzlösungen** 26
A. TUDOR, V. DOMOCOŞ, FL. BUNUŞ, N. BOLD

**Kinetik und Mechanismus der Reaktion U(VI) mit Fe(II) in saueren Phosphormedien** 31
T. OSTROVEANU, CR. BUCUR

**Veränderungen der Chao-Seader-Methode für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten** 35
L. BADEA, C. CRAIU

**Modell der Materialbilanz eines pseudokontinuierlichen Prozesses** 39
I. SIMINICEANU, C. CALISTRU

**Wärmebilanz im Globalprozess des primären Reformings des Methans mit Wasserdampf** 45
R. MIHAIL, GR. BOZGA, V. SIMA

**Optimalkontrolle des dynamischen Zustands eines R-Reaktors** 51
I. M. BELCEA

**Linearisierung eines mathematischen Modells für die Gefügeoptimierung der Komplexsysteme** 57
V. I. POP

**Oxydation der Sulfate mit Wasserstoffperoxyd in alkalinem Medium** 60
L. ONICIU, E. M. RUS, I. BOCHIŞ

**Mit Eisenfthalozyanin aktivierte Kohlenelektroden für die Sauerstoffreduktion** 62
B. POPESCU, O. RADOVICI

**Auflösung der Verbindungen aus den Cu-Sn-Legierungen während der Korrosion in neutralem und sauerem Medium** 64
R. DOBRE

**Schutzkapazität der primären und sekundären Amine und deren Chromate mit 6—12 Kohlenstoffatomen im Molekül** 68
C. LUCA, C. BALOESCU, GH. SEMENESCU, T. ŢOLEA, E. SEMENESCU

**Elektrochemische Sensoren für die Bestimmung einiger Pharmazeutika** 72
I. NEDA, P. ŞOIMU, I. TALOŞ, R. VÎLCEANU

**Gaschromatographische Analyse der Halogene der Phosphon-und Phosporsäuren durch die Ableitung mit Natriummetoxyd und Diäthylamin** 75
GH. ZUCHI

**Spektrophotometrische Bestimmung des Ions $UO_2^{2+}$ mit Monoäthylester der Iso-Buthylamino-*o*-Hydroxybenzilphosphonsäure** 79

**KURZREFERATE**
S. GOCAN, C. KONNERT

**Trennung einiger Polyhydroxyphenole durch Chromatographie auf dünner, polyamidimprägnierter Glaspulverschicht** 82
E. JERCAN, I. MATEI

**Komplexonometrischer Nachweis des Pb (II)** 83


Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12-202, România

TITELBILD: Chemiewerke Rîşnov Teilansicht.

# SOMMAIRE


* * *

**L'anniversaire de l'acad. dr. ing. Elena Ceauşescu**
GH. SURPĂŢEANU, N. NAUM, V. ABABI, F. VITAN, M. CONSTANTINESCU

**Alkylation du toluène à l'éthanol et à l'isopropylène. I. Le calcul des fonctions de réactivité** 15
N. BĂRBULESCU, I. SEBE

**Synthèse et détermination de la structure des spiroisoxazolines** 18
ST. ANASTASIU, R. IORDĂNESCU, A.M. ARITON, A. TOPORAN, M. ZAHARIA, GR. STĂNESCU

**Aspects concernant la hydrolyse de l'huile de ricin** 23
L. FILIPESCU, S. BÂCLEA

**Cinétique de la nucléation du sulfate de calcium des solutions salinnes concentrées** 26
A. TUDOR, V. DOMOCOŞ, FL. BUNUŞ, N. BOLD

**Cinétique et mécanisme de la réaction U(VI) à Fe (II) en milieu d'acide phosphorique** 31
T. OSTROVEANU, CR. BUCUR

**Modifications amenées à la méthode Chao-Seader pour le calcul des constantes d'équilibre** 35
L. BADEA, C. CRAIU

**Modèle du bilan des matériaux d'un processus pseudocontinu** 39
I. SIMINICEANU, C. CALISTRU

**Bilan thermique dans le processus global de réformation primaire du méthane à vapeur d'eau** 45
R. MIHAIL, GR. BOZGA, V. SIMA

**Contrôle optimal du régime dynamique d'un réacteur R** 51
I.M. BELCEA

**Linéarisation d'un modèle mathématique pour l'optimisation des structures des schémas complexes** 57
V.I. POP

**Oxydation des sulfures à péroxyde d'hydrogène en milieu alcalin** 60
L. ONICIU, E.M. RUS, I. BOCHIŞ

**Electrodes de charbon activées à phtalocyanine de fer, utilisées à la réduction de l'oxygène** 62
B. POPESCU, O. RADOVICI

**Dissolution des composantes des alliages de Cu-Sn lors de la corrosion en milieu neutre et acide** 64
R. DOBRE

**Capacité de protection des amines primaires et secondaires et des chromates à six jusqu' à douze atomes de charbon en molecule** 68
C. LUCA, C. BALOESCU, GH. SEMENESCU, T. TOLEA, E. SEMENESCU

**Sensores électrochimiques pour le dosage de quelques produits pharmacéutiques** 72
I. NEDA, P. SOIMU, I. TALOŞ, R. VÎLCEANU

**Analyse gaz — chromatographique des halogénures des acides phosphoniques et phosphoriques, par dérivatisation au méthoxyde de sodium et à diéthylamine** 75
GH. ZUCHI

**Détermination spectrophotométrique de l'ion $UO_2^{2+}$ à l'ester monoétylique de l'acide iso-butylamino-*o*-hydroxybenzylphosphonique** 79

**BRÈVES COMMUNICATIONS**
S. GOCAN, C. KONNERT

**Séparation de quelques phénols polyhydroxyliques par chromatographie en couche mince de poudre de verre imprégnée à polyamide** 82
E. JERCAN, I. MATEI

**Détermination complexométrique du Pb (II)** 83


Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12-202, România

LA COUVERTURE: Entreprise chimique Rîşnov—Vue partielle.

## Un fierbinte omagiu al partidului, al poporului

# SĂRBĂTORIREA TOVARĂȘEI ELENA CEAUȘESCU

În ziua de 6 ianuarie 1979, a avut loc, la sediul C.C. al P.C R., solemnitatea decorării tovarășei Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, pentru activitatea îndelungată în mișcarea muncitorească, revoluționară, pentru contribuția remarcabilă la dezvoltarea și afirmarea științei românești, pentru aportul deosebit la înfăptuirea politicii partidului și statului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră, cu prilejul aniversării zilei de naștere.

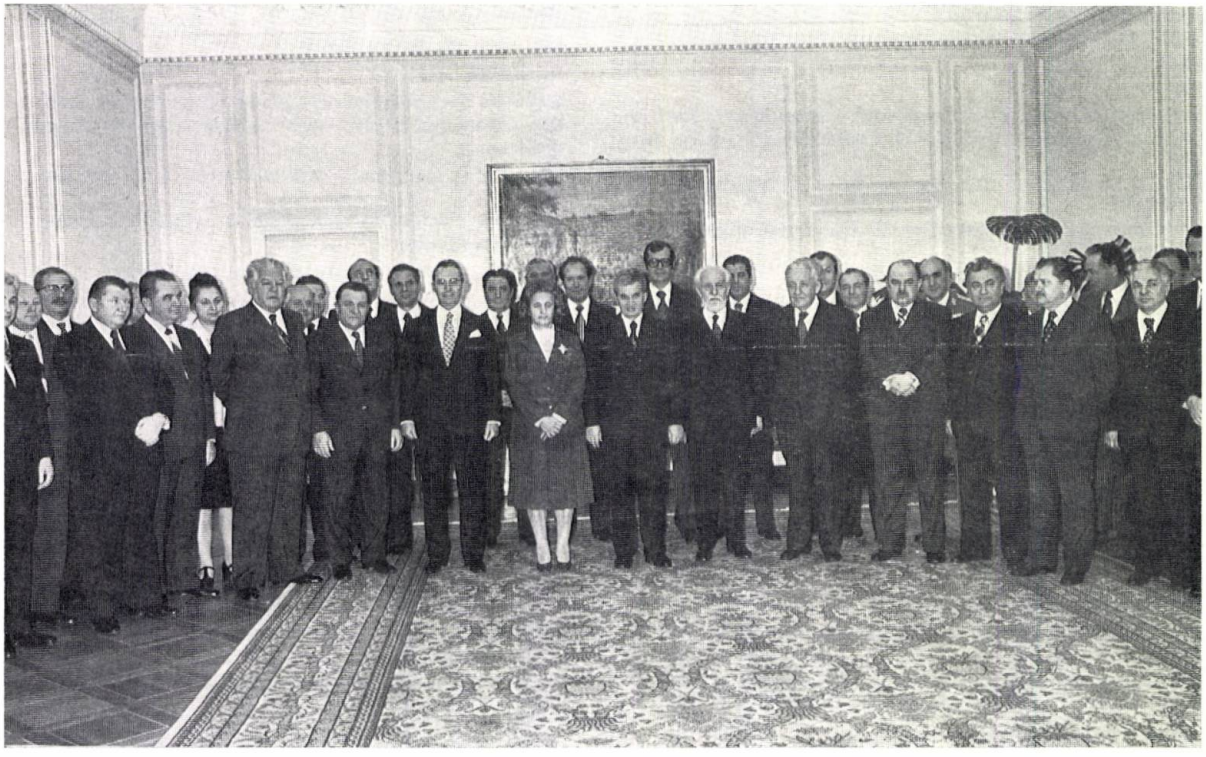
La solemnitate au participat tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, tovarășii Manea Mănescu, Ștefan Voitec, Iosif Banc, Emil Bobu, Cornel Burtică, Virgil Cazacu, Gheorghe Cioară, Lina Ciobanu, Constantin Dăscălescu, Ion Dincă, Janos Fazekas, Petre Lupu, Paul Niculescu, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Ion Pățan, Dumitru Popescu, Gheorghe Rădulescu, Leonte Răutu, Virgil Trofin, Iosif Uglar, Ilie Verdeț, Ștefan Andrei, Ion Coman, Mihai Dalea, Miu Dobrescu, Ludovic Fazekas, Mihai Gere, Nicolae Giosan, Vasile Patilineț, Ion Ursu, Richard Winter, Vasile Mușat, Marin Vasile.

Tovarășul Manea Mănescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim-ministru al guvernului, a dat citire Scrisorii Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român adresate tovarășei Elena Ceaușescu.

Tovarășul Ștefan Voitec, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., vicepreședinte al Consiliului de Stat, a înmînat tovarășei Elena Ceaușescu înalta distincție Ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" clasa I, conferit prin decret prezidențial.

A luat cuvîntul tovarășa Elena Ceaușescu.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, ceilalți tovarăși din conducerea partidului și statului au felicitat-o cu deosebită căldură pe tovarășa Elena Ceaușescu, i-au exprimat cele mai alese urări de sănătate, viață îndelungată și putere de muncă.



## Scrisoarea Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. adresată tovarăşei Elena Ceauşescu

Mult stimată tovarăşă Elena Ceauşescu,

Ne face o deosebită plăcere ca, la aniversarea zilei dumneavoastră de naştere, să vă adresăm, în numele Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, calde felicitări tovărăşeşti şi cele mai bune urări de sănătate, succese şi multă fericire.

Împreună cu întregul partid şi popor, dăm o înaltă preţuire bogatei şi complexei dumneavoastră activităţi, contribuţiei inestimabile pe care, alături de mult stimatul şi iubitul nostru conducător, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, aţi adus-o şi o aduceţi la marea operă de construcţie a societăţii socialiste multilateral dezvoltate pe pământul României şi înaintare a ţării spre comunism.

Sărbătorirea, în acest an, a zilei dumneavoastră de naştere coincide cu aniversarea a peste 40 de ani de activitate revoluţionară, pe care aţi desfăşurat-o cu un fierbinte devotament şi remarcabilă abnegaţie pentru triumful idealurilor de dreptate socială şi naţională ale poporului român.

*(Continuare în pag. a VI-a)*

## Cuvîntul tovarăşei Elena Ceauşescu

Stimaţi tovarăşi,

Doresc să exprim cele mai calde mulţumiri Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al partidului pentru scrisoarea şi urările pe care mi le-a adresat cu prilejul aniversării zilei mele de naştere. De asemenea, mulţumesc călduros conducerii de partid şi de stat pentru înalta distincţie ce mi-a fost acordată astăzi — Ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" clasa I.

Permiteţi-mi, dragi tovarăşi, să văd în aceste calde manifestări o expresie a aprecierii pe care partidul şi poporul nostru o dau activităţii mele ca activist al Partidului Comunist Român, contribuţiei aduse la înfăptuirea politicii partidului de construcţie a socialismului, de dezvoltare în ritm înalt a economiei, ştiinţei şi culturii, de ridicare continuă a gradului de bunăstare şi civilizaţie al întregului nostru popor.

Aniversarea zilei mele de naştere coincide cu împlinirea a peste patru decenii de activitate în rîndurile mişcării revoluţionare, ale Partidului

*(Continuare în pag. a VII-a)*

## Scrisoarea Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. adresată tovarășei Elena Ceaușescu

*(Urmare din pag. a V-a)*

Însușindu-vă din fragedă tinerețe ideile socialismului, ați participat la marile bătălii purtate de clasa muncitoare, a cărei fiică sînteți, de masele largi populare împotriva exploatării burghezo-moșierești, a fascismului și a războiului hitlerist, pentru democrație și socialism, ați contribuit activ la lupta Partidului Comunist Român — în rîndurile căruia v-ați angajat ca tînără utecistă — oferind un remarcabil exemplu de militant comunist pentru libertatea și independența patriei. Recunoașterea uriașei contribuții pe care ați adus-o și o aduceți necontenit la progresul multilateral pe care îl cunoaște astăzi țara noastră este reflectată de prezența dumneavoastră deosebit de activă la nivelul superior al conducerii partidului nostru, de înaltele funcții încredințate de partid și popor, pe care le îndepliniți cu strălucire. Împreună cu noi toți, comuniștii, întregul popor român dau o înaltă apreciere aportului deosebit de prețios pe care îl aduceți la elaborarea și înfăptuirea politicii partidului și statului de dezvoltare în ritm înalt a economiei naționale, a științei, tehnicii și culturii, de creștere susținută a nivelului de trai material și spiritual al întregii națiuni, de întărire continuă a independenței și suveranității patriei noastre libere și demne, de înălțare a ei pe culmi tot mai înalte de civilizație și progres.

În cele trei decenii și jumătate care au trecut de la eliberare, v-ați consacrat activității științifice, remarcîndu-vă ca o mare personalitate în rîndul cercetătorilor din domeniul chimiei, ramură importantă a economiei noastre naționale. Titlurile de doctor în științe și membru al Academiei Republicii Socialiste România, cărora li se adaugă numeroasele titluri de „Doctor honoris causa" și „Membru de onoare" acordate de institute superioare și academii din numeroase țări ale lumii reprezintă larga reputație profesională de care vă bucurați în rîndul oamenilor de știință din țară și străinătate. Sînt cunoscute și apreciate pe toate meridianele inițiativele dumneavoastră puse în slujba amplificării contactelor dintre oamenii de știință români și din alte țări, pentru ca toate cuceririle geniului uman, minunatele succese ale științei să fie folosite nu pentru distrugere, ci pentru progres și civilizație, pentru o viață mai îmbelșugată și mai bună a tuturor locuitorilor planetei noastre.

Partidul, întregul nostru popor dau o înaltă apreciere contribuției de seamă pe care ați adus-o și o aduceți la promovarea politicii externe a partidului și a României socialiste de dezvoltare a colaborării cu toate țările socialiste, cu țările în curs de dezvoltare, cu țările nealiniate, cu toate statele lumii, fără deosebire de orînduire socială, pentru participarea activă și constructivă a tuturor statelor la soluționarea marilor probleme ale lumii contemporane, la crearea unui climat de destindere și securitate, la înfăptuirea dezarmării și garantarea păcii pentru toate popoarele.

Activitatea dumneavoastră ca membru al conducerii partidului și, totodată, ca strălucit om de știință reprezintă pentru noi toți, ca de altfel pentru toți cetățenii țării — români, maghiari, germani, sîrbi sau de alte naționalități — un însuflețitor exemplu, un îndemn de a acționa permanent, cu întreaga capacitate și putere de muncă pentru înfăptuirea exemplară în viață a hotărîrilor celui de-al XI-lea Congres și ale Conferinței Naționale ale partidului.

Cu aceste gînduri, vă dorim, stimată tovarășă Elena Ceaușescu, ani mulți și luminoși, multă sănătate și putere de muncă, pentru a încununa cu noi succese și satisfacții înaltele investituri acordate de partid, pentru a contribui alături de noi, de toți comuniștii, de întregul nostru popor, la transpunerea în viață a mărețului Program de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a României spre comunism.

În această zi memorabilă vă adresăm din toate inimile noastre tradiționala urare „La mulți ani", tovarășă Elena Ceaușescu!

COMITETUL POLITIC EXECUTIV AL COMITETULUI CENTRAL AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN

## Cuvîntul tovarășei Elena Ceaușescu

*(Urmare din pag. a V-a)*

Comunist Român. Doresc să subliniez că momentul intrării mele în partid a reprezentat un moment esențial pentru întreaga mea viață. Am activat în mișcarea revoluționară, în rîndurile tineretului comunist, iar apoi ca membră a Partidului Comunist Român. Am considerat întotdeauna că nu există o satisfacție mai mare decît aceea de a sluji cauza clasei muncitoare — din rîndurile căreia m-am ridicat — cauza celor mulți, cauza partidului, a poporului meu.

Nu aș putea să nu amintesc, în aceste momente, faptul că am avut marea fericire ca, încă din perioada ilegalității, să lucrez nemijlocit alături de tovarășul meu de viață, care a constituit pentru mine un înalt exemplu de dîrzenie și dăruire totală în lupta revoluționară, de nestrămutată încredere în victoria cauzei drepte a clasei muncitoare, a partidului nostru.

Este pentru mine o mare satisfacție să văd realizîndu-se astăzi, în țara noastră, idealurile de libertate, dreptate și echitate ale partidului, să fiu părtașă la marile transformări revoluționare petrecute în acești ani în patria noastră, la marile izbînzi pe care poporul român le-a dobîndit, sub conducerea partidului, în vasta operă de edificare a societății noi, socialiste. Se poate spune că niciodată, în întreaga sa istorie, poporul nostru n-a avut o asemenea forță unită, conștientă, care să-l însuflețească și să-l conducă în lupta pentru o viață liberă, independentă, demnă și fericită, cum este Partidul Comunist Român. Niciodată ca acum, poporul, toți oamenii muncii, fără deosebire de naționalitate, din patria noastră n-au fost mai strîns uniți în jurul partidului, al Comitetului Central, al secretarului general al partidului.

De politica Partidului Comunist Român, de creșterea continuă a rolului său conducător în societate sînt organic legate dezvoltarea dinamică pe care o cunoaște astăzi întreaga noastră țară, realizările pe care poporul român le dobîndește zi de zi pe calea accelerării progresului său economic și social, a ridicării României pe trepte tot mai înalte de civilizație și bunăstare. Politica externă activă a partidului și statului nostru de pace și colaborare, de dezvoltare a relațiilor cu toate țările socialiste, cu țările în curs de dezvoltare, cu țările nealiniate, cu toate statele, fără deosebire de orînduire socială, aportul său constructiv la soluționarea marilor probleme ale vieții internaționale, la cauza dezarmării, a destinderii și securității în lume au adus poporului nostru nenumărați prieteni pe toate meridianele planetei, au făcut ca România să se bucure de un binemeritat prestigiu pe plan mondial. Îndeplinindu-mi înaltele răspunderi încredințate de partid, de popor, mi-am adus și îmi aduc contribuția la înfăptuirea în viață a acestei politici.

Desigur, vorbind de politica noastră generală, nu pot să nu mă refer la grija deosebită a partidului nostru pentru dezvoltarea și înflorirea continuă a științei, pentru situarea fermă la baza noii orînduiri pe care o edificăm a celor mai avansate cuceriri ale gîndirii științifice și tehnice moderne. Trăiesc o mare satisfacție pentru faptul că, în domeniul meu de activitate, împreună cu ceilalți oameni de știință, îmi pot aduce nemijlocit contribuția la înfăptuirea politicii partidului privind legarea tot mai strînsă a cercetării științifice de cerințele concrete ale vieții, la progresul și afirmarea tot mai puternică — atît pe plan național, cît și internațional — a științei românești.

Programul adoptat de Congresul al XI-lea privind făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintarea României spre comunism deschide perspective minunate în fața întregului nostru popor. Vreau să vă asigur, stimați tovarăși, să asigur Comitetul nostru Central, întregul partid că și în continuare mă voi strădui să fac totul pentru a-mi aduce, împreună cu ceilalți tovarăși, contribuția la înfăptuirea acestui măreț program, că voi munci întotdeauna cu abnegație și energie pentru înfăptuirea neabătută a politicii partidului — politică pe care o slujesc cu întreaga mea ființă din cei mai tineri ani ai vieții mele și care nu cunoaște țel mai înalt decît bunăstarea și fericirea poporului, libertatea și demnitatea națiunii noastre socialiste.

Mulțumind încă o dată pentru cuvintele de apreciere rostite aici, pentru numeroasele felicitări și urări pe care le-am primit din partea comuniștilor, a oamenilor muncii din întreaga țară, doresc să închei cu cele mai bune urări pentru Comitetul Central, pentru mărețul nostru partid și pentru politica sa înțeleaptă, pentru minunatul nostru popor, făuritor conștient al socialismului și comunismului în România, pentru înflorirea continuă a scumpei noastre patrii!

## Decret Prezidențial privind conferirea Ordinului „Steaua Republicii Socialiste România" clasa I tovarășei Elena Ceaușescu

Pentru activitatea îndelungată în mișcarea muncitorească, revoluționară, pentru contribuția remarcabilă la dezvoltarea și afirmarea științei românești, pentru aportul deosebit la înfăptuirea politicii partidului și statului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră,

Cu prilejul aniversării zilei de naștere,

Președintele Republicii Socialiste România decretează:

*Articol unic* — Se conferă Ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" clasa I tovarășei Elena Ceaușescu.

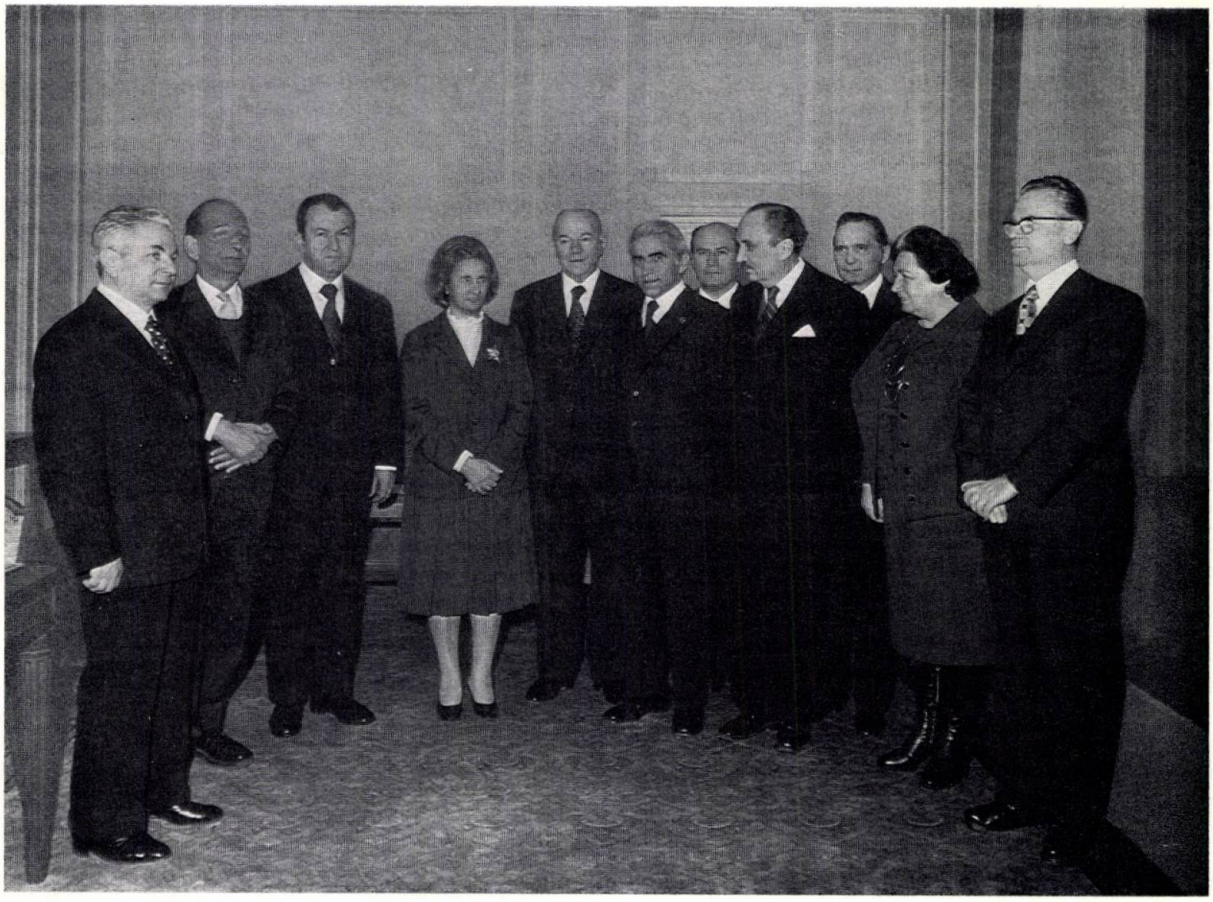
NICOLAE CEAUȘESCU
Președintele Republicii Socialiste România

# Tovarășa Elena Ceaușescu s-a întîlnit cu oameni de știință, care i-au înmînat mesaje de felicitare cu prilejul aniversării zilei sale de naștere

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a primit în ziua de 6 ianuarie a.c. pe tovarășii Ion Ursu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, Nicolae Giosan, președintele Academiei de Științe Agricole și Silvice, Mihail Florescu, ministrul industriei chimice, Suzana Gâdea, ministrul educației și învățămîntului, Mihnea Gheorghiu, președintele Academiei de Științe Sociale și Politice, Ion Anton, Cristofor Simionescu și Șerban Țițeica, vicepreședinți ai Academiei Republicii Socialiste România, George Ciucu, rectorul Universității București, și Aurel Groapă, director tehnic al Institutului Central de Chimie.

Oamenii de știință au înmînat tovarășei Elena Ceaușescu mesaje de felicitare cu prilejul aniversării zilei sale de naștere. În același timp, a fost oferit un volum care înmănunchează cele mai valoroase lucrări elaborate de tovarășa Elena Ceaușescu, împreună cu colaboratori din cadrul Institutului de Cercetări Chimice, studii susținute la diverse reuniuni de specialitate din țară și de peste hotare. Împreună cu acesta au fost înmînate numerele omagiale ale „Revistei de chimie" și revistei „Materiale plastice", care ilustrează contribuția deosebită a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu la dezvoltarea cercetării științifice românești și, în mod deosebit, a celei din sfera chimiei — domeniu de vîrf al științei contemporane.

Mulțumind oamenilor de știință pentru mesajele și felicitările ce i-au fost adresate, tovarășa *Elena Ceaușescu* a arătat că succesele deosebite pe care știința românească le-a obținut în ultima perioadă se datoresc în primul rînd condițiilor deosebite create de Partidul Comunist Român și statul nostru socialist, dăruirii cu care cei ce lucrează în acest important sector înfăptuiesc sarcinile trasate de partid. Tovarășa Elena Ceaușescu a adresat, de asemenea, mulțumiri oamenilor de știință pentru strînsa colaborare, exprimînd hotărîrea de a-și pune și în viitor întreaga capacitate de muncă în slujba propășirii științei românești, a prosperității poporului român, a înfăptuirii luminosului Program de construire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a patriei spre comunism.



„Cercetătorii, inginerii, proiectanții, cadrele didactice, toți cei ce vă prezintă astăzi omagiul lor — se spune în *mesajul Biroului executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie* — dau expresie înaltei stime, admirației și dragostei pe care o nutresc pentru dumneavoastră, personalitate excepțională a vieții noastre științifice și social-politice, care, alături de iubitul conducător al partidului și statului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, aduceți în permanență o strălucită contribuție la progresul, fericirea și prestigiul de astăzi al scumpei noastre patrii.

Îngăduiți-ne, mult stimată tovarășă academician Elena Ceaușescu, să ne exprimăm convingerea că opera înfăptuită de dumneavoastră prin coordonarea unitară a întregii activități de cercetare, inginerie și învățământ în domeniul chimiei în cadrul Institutului Central de Chimie și legarea strînsă, nemijlocită a acestuia de industrie reprezintă un desăvîrșit exemplu de transpunere în viață a concepției revoluționare a secretarului general al partidului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, asupra integrării organice a științei și tehnologiei cu producția și învățămîntul, un model de organizare și eficiență spre care năzuiesc și de la care învață toate ramurile economiei noastre naționale.

Alături de excepționalele dumneavoastră merite științifice, înalta etică de om de știință devotat binelui și bunăstării omenirii pe care o manifestați prin întreaga dumneavoastră activitate a atras stima, prețuirea și admirația unor largi medii științifice și social-politice, concretizate în investirea dumneavoastră cu peste 20 de prestigioase titluri și distincții. Cu mîndrie și dragoste, vă adresăm, și cu acest prilej deosebit, omagiile noastre respectuoase pentru gloria adusă științei, conștiinței și sufletului românesc.

Învățînd în permanență de la iubitul nostru conducător, tovarășul Nicolae Ceaușescu, să muncim pentru prezentul și viitorul nostru cu profunzime științifică și, totodată, cu încredere și vigoare muncitorească, revoluționară, urmînd exemplul dumneavoastră, ne angajăm să facem totul pentru a îndeplini marile sarcini trasate de partid științei și tehnologiei naționale, să apropiem cu încă un cincinal înfăptuirea minunatului Program elaborat de Congresul al XI-lea, să ne pregătim așa cum se cuvine pentru întîmpinarea celui de-al XII-lea Congres al partidului nostru".

„*Academia Republicii Socialiste România* — se arată în mesajul Prezidiului acestui înalt for științific și de cultură al țării — este onorată de a avea ca membru o personalitate de valoarea și prestigiul dumneavoastră, ilustru savant, militant neostenit pentru continua dezvoltare și afirmare a științei românești". În continuare, în mesaj se spune: „Binemeritata recunoaștere care se manifestă pe plan internațional față de excepționalele dumneavoastră merite de om de știință și om politic ne umple inimile de bucurie și mîndrie patriotică. Numeroasele distincții primite din partea unor renumite academii, instituții de cercetare și de învățămînt de peste hotare reprezintă o grăitoare dovadă a înaltei aprecieri date muncii stăruitoare pe care o depuneți pentru angajarea științei românești în ansamblul dezvoltării socialiste multilaterale a țării, pentru înflorirea științei universale, pentru deplina valorificare a virtuților ei de promovare a păcii și înțelegerii între popoare.

Exprimîndu-ne sentimentele noastre de profund respect și de caldă admirație, vă dorim, stimată tovarășă Elena Ceaușescu, multă sănătate, putere de muncă, fericire, noi împliniri în strălucita și rodnica activitate pe care o desfășurați pe tărîm științific și politic".

„Este o deosebită plăcere pentru noi să fim purtătorii de cuvînt ai tuturor celor ce lucrează în industria chimică — unanimi în a vă adresa cele mai calde felicitări și urări de viață lungă, sănătate, fericire, noi împliniri de seamă în tot ce întreprindeți — se spune în *mesajul Ministerului Industriei Chimice*.

Înaltele titluri științifice și academice cu care ați fost distinsă reprezintă pentru noi toți un prilej de satisfacție, o recunoaștere a valorii școlii românești de chimie.

Prezența dumneavoastră alături de iubitul nostru conducător, tovarășul Nicolae Ceaușescu, în toate momentele de seamă ale vieții noastre sociale, politice, economice, pe marile platforme ale industriei chimice, pe șantiere, în uzine și laboratoare reprezintă o dovadă grăitoare a rolului de mare însemnătate pe care îl aveți în întreaga activitate a partidului și statului nostru.

Rezultatele de mare valoare pe care cercetătorii și proiectanții din unitățile aparținînd Institutului Central de Chimie le-au obținut, gradul lor ridicat de aplicabilitate s-au materializat în succese de seamă ale industriei noastre chimice, au contribuit la situarea acesteia pe unul din locurile fruntașe în lume".

În *mesajul Consiliului științific al Institutului Central de Chimie* se relevă: „În această zi, care pentru noi toți este o mare sărbătoare, dorim să vă asigurăm, mult stimată tovarășă Elena Ceaușescu, de înalta prețuire și respectul pe care vi le purtăm și să vă mulțumim din toată inima pentru competența, clarviziunea și perseverența cu care conduceți și îndrumați colectivul nostru.

Institutul Central de Chimie, creație a concepției dumneavoastră înaintate de conducere și organizare a activității științifice, rod al experienței dumneavoastră nemijlocite de cercetare, a obținut an de an succese tot mai remarcabile, devenind principalul factor al dezvoltării industriei chimice românești.

Lucrările dumneavoastră științifice, cunoscute astăzi în întreaga lume, au devenit opere de referință în domeniul chimiei macromoleculare, meritele dumneavoastră de strălucit om de știință cunoscînd o consacrare tot mai viguroasă pe plan internațional.

Importantele titluri științifice și valoroasele distincții care v-au fost acordate de prestigioase instituții și foruri științifice din numeroase țări ale lumii constituie pentru noi, ca și pentru întregul nostru popor, prilej de satisfacție și mîndrie patriotică.

Cu profundă dragoste și recunoștință, cu dorința fierbinte de a fi demni de înaltul dumneavoastră exemplu de competență și dăruire, ne angajăm, mult stimată tovarășă Elena Ceaușescu, ca, sub conducerea și îndrumarea dumneavoastră, să lup-

tăm pentru creșterea continuă a eficienței activității noastre, să ne perfecționăm metodele de lucru, să folosim mai bine cadrul organizatoric pe care ni l-ați creat, să asigurăm prin activitatea noastră generală realizarea în mod corespunzător a treptelor de dezvoltare prevăzute pentru industria chimică de Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate în scumpa noastră patrie".

„Alături de întreaga intelectualitate a poporului român, se arată în *mesajul Academiei de Științe Sociale și Politice*, vă exprimăm înalta noastră prețuire pentru participarea directă și inspirată și aportul major, ca membru al conducerii partidului, la elaborarea și realizarea politicii interne și externe a partidului și statului, la ridicarea nivelului de viață, material și spiritual al poporului nostru, ca și pentru prestigioasele dumneavoastră lucrări științifice, devenite opere de referință ale domeniului de specialitate, cu care ați îmbogățit știința românească și a căror valoare se bucură de recunoașterea unanimă a oamenilor de știință din țară și de peste hotare.

Oamenii de știință, preocupați de prezentul și viitorul acțiunii și gîndirii social-politice românești, de contribuția acestora la dezvoltarea patriei, vă exprimă, în același timp, gratitudinea lor colegială, pentru atenția și sprijinul acordate dezvoltării cercetării științifice românești, în general, și activității academiei noastre în promovarea științelor sociale și politice, în special, în creșterea aportului acestora la înfăptuirea Programului partidului, al României de mîine".

În *mesajul Ministerului Educației și Învățămîntului* se spune: „Vă rugăm să ne permiteți să exprimăm, și cu această ocazie, sentimentele de adîncă recunoștință pentru sprijinul permanent pe care îl acordați vastei munci de înfăptuire a politicii partidului și statului în domeniul învățămîntului, pentru dragostea și grija de mamă pe care o purtați tuturor copiilor țării, fără deosebire de naționalitate, creșterii tinerei generații în spiritul iubirii fierbinți față de patrie, partid și popor, al celor mai nobile idealuri ale socialismului și comunismului.

Cu nemărginită satisfacție și mîndrie patriotică urmărim și aprobăm din toată ființa noastră prodigioasa dumneavoastră activitate desfășurată împreună cu cel mai iubit fiu al poporului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, pentru transpunerea în viață a Programului de înflorire continuă a României socialiste.

Acum, la aniversarea zilei dumneavoastră de naștere, fericită coincidență cu început de nou an, vă dorim din toată inima, mult stimată și iubită tovarășă Elena Ceaușescu, viață lungă, putere de muncă și noi împliniri pe tărîmul activității științifice, politice și sociale, cărora le-ați dăruit și le dăruiți întreaga viață, pricepere, energie și pasiune spre afirmarea științei românești, înfăptuirea politicii interne și externe a partidului, spre binele și propășirea patriei noastre socialiste".

În *mesajul Prezidiului Academiei de Științe Agricole și Silvice* se spune: „Exprimăm aprecierile noastre cele mai sincere pentru îndelungata dumneavoastră activitate în slujba construirii societății socialiste în România, pentru remarcabila contribuție la dezvoltarea științei românești, unanim recunoscută în țară și peste hotare, meritele dumneavoastră fiind atestate prin numeroasele titluri științifice și diplome acordate de cele mai prestigioase așezăminte științifice și de învățămînt românești și străine.

Cercetarea științifică în domeniul chimiei — de care agricultura beneficiază din plin — s-a dezvoltat și se dezvoltă sub directa și înțeleapta dumneavoastră conducere, contribuind din plin la edificarea impetuoasă a industriei chimice românești — cel mai dinamic sector al economiei noastre naționale.

Cu acest prilej vă exprimăm admirația noastră pentru prodigioasa dumneavoastră activitate revoluționară alături de cel mai iubit fiu al poporului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, închinată idealurilor Partidului Comunist Român și cauzei construcției socialismului și comunismului în România".

* * *

## Scrisoarea tovarășei Elena Ceaușescu adresată celor care i-au trimis mesaje, felicitări și urări cu prilejul aniversării zilei de naștere

Cu prilejul aniversării zilei de naștere, tovarășa Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, a primit un mare număr de telegrame, mesaje și scrisori prin care oameni ai muncii din întreaga țară — muncitori, ingineri, țărani cooperatori, oameni de știință, artă și cultură, cadre didactice, gospodine, militari, activiști de partid și de stat, vechi militanți în mișcarea revoluționară din România — i-au adresat călduroase felicitări și urări de sănătate, viață îndelungată și fericită.

Tuturor celor care i-au scris cu această ocazie, tovarășa Elena Ceaușescu le adresează următoarea scrisoare de mulțumire:

**„Mulțumesc celor care, prin mesaje, telegrame și scrisori, m-au felicitat cu prilejul aniversării zilei mele de naștere și le adresez din inimă, tuturor, cele mai calde urări de sănătate, de succese și satisfacții tot mai mari în muncă și în viață".**

ELENA CEAUȘESCU

# „O lucrare științifică de mare valoare teoretică și practică a unei femei savant de renume mondial"

## La Atena a apărut traducerea în limba greacă a volumului acad. dr. ing. ELENA CEAUȘESCU „Cercetări asupra sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari"

În Editura „Aimos" din capitala Greciei a apărut cartea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu „CERCETĂRI ASUPRA SINTEZEI ȘI CARACTERIZĂRII COMPUȘILOR MACROMOLECULARI".

Volumul, tipărit inițial în limba română, în anul 1974 grupează o parte reprezentativă din lucrările de cercetare științifică și inginerie tehnologică consacrate producerii și analizei cu mijloace moderne de investigare a unei largi varietăți de polimeri și elastomeri realizate de tovarășa Elena Ceaușescu în cadrul valorosului colectiv al Institutului Central de Chimie, pe care îl conduce. Înalta semnificație fundamentală și aplicativă a rezultatelor obținute, care stau la baza dezvoltării unuia din cele mai importante sectoare ale industriei noastre chimice — fabricarea maselor plastice și cauciucurilor — la crearea unor moderne unități de producție, folosind tehnologii originale, brevetate în țară și străinătate, între care fabrica de cauciuc poliizoprenic, au conferit cărții valoare de referință, o largă popularitate internațională, ce a condus la editarea ei și în limbile engleză și germană.

În cuvîntul introductiv la ediția în limba greacă, semnat de cunoscutul om de știință Amalia Fleming, președinte al Asociației femeilor de știință din Grecia, se menționează:

„În urmă cu aproape trei ani, am avut onoarea de a-i prezenta doamnei Elena Ceaușescu, îndată după primirea sa ca membru al Academiei din Atena, omagiul tuturor femeilor de știință din Grecia. Am simțit atunci o dublă bucurie: mai întîi aceea că, în sfîrșit, înaltul for științific atenian primea în rîndurile sale o femeie; apoi aceea că aleasa Academiei era reprezentantul prestigios al științei românești, al poporului român, prieten de totdeauna al poporului elen. Știam încă de atunci că multe alte academii și institute științifice din diferite țări ale lumii o primiseră în sînul lor, pentru meritele sale excepționale în domeniul cercetărilor chimice. Între timp, alte asemenea foruri științifice prestigioase din S.U.A., din Anglia și din alte țări ale lumii i-au recunoscut valoarea studiilor de specialitate, onorînd-o cu înaltele lor titluri."

Referindu-se la importanța lucrării, autorul cuvîntului introductiv continuă: „Acum mi se oferă din nou prilejul de a omagia personalitatea doamnei Elena Ceaușescu, recomandînd cercurilor științifice elene, în special inginerilor și cercetătorilor care lucrează în domeniul compușilor macromoleculari, această carte care sintetizează studiile întreprinse de domnia sa în cadrul Institutului central de chimie din București. Valoarea teoretică și practică a acestor studii devine evidentă pentru orice specialist care parcurge atent paginile acestei cărți. Și eu sînt încă o dată bucuroasă să reliefez acest fapt, cu atît mai mult cu cît știu din vizita pe care am întreprins-o în România că doamna Elena Ceaușescu este adevăratul promotor al transpunerii noilor teorii și cercetări în practica industrială, orientare cu adevărat modernă și eficientă în condițiile economice ale lumii de azi.

Apariția acestei cărți în limba greacă mai are, după părerea mea, încă o semnificație majoră. Ea demonstrează dorința sinceră și adevărată a oamenilor de știință din țara noastră de a lărgi și diversifica relațiile tradiționale de prietenie dintre Grecia și România, conlucrarea fructuoasă a specialiștilor din cele două țări. Iar noi știm foarte bine că, alături de marele om politic care este președintele României, doamna Elena Ceaușescu a contribuit mult la extinderea prieteniei eleno-române dincolo de hotarele științei, la ceea ce numim o mai bună cunoaștere reciprocă a țărilor și popoarelor noastre, iar prin aceasta, la afirmarea lor în Balcani, în Europa și în întreaga lume.

Cu aceste sentimente de stimă și înaltă prețuire o întîmpinăm din nou printre noi pe academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prin această valoroasă carte a sa, care vede lumina tiparului pe pămîntul primitor al Eladei. Întîmpinăm astfel o femeie savant de renume mondial, o prietenă eminentă a țării noastre".

Cu prilejul apariției cărții, tovarășei Elena Ceaușescu i-au fost adresate mesaje de felicitare de către Ioana Tstaos, soția președintelui Republicii Elene, de academicienii Nicolaos C. Louros, Amalia Fleming și L. Zervas.

Presa elenă, reflectînd apariția în limba greacă a acestei lucrări, dă o înaltă apreciere activității tovarășei Elena Ceaușescu pe tărîmul științei în general, și îndeosebi în domeniul chimiei, activitate care se bucură de o largă prețuire pe plan internațional, subliniază marea valoare teoretică și practică a studiilor cuprinse în acest volum. Materialele dedicate acestei lucrări sînt însoțite de portretul tovarășei Elena Ceaușescu. În articolul „Cartea Elenei Ceaușescu în limba greacă — importantă îmbogățire a bibliografiei științifice elene", înserat în paginile ziarului „AVGHI", se menționează: „În Editura „Aimos" a apărut, tradusă în limba greacă, cu o prefață semnată de Amalia Fleming, prima carte românească de cercetări în domeniul științei chimiei. Este vorba de o lucrare valoroasă a distinsului savant român, membru al Academiei

Române, care este soţia preşedintelui Republicii Socialiste România, Nicolae Ceauşescu.

Elena Ceauşescu este binecunoscută în Grecia, îndeosebi după vizita făcută împreună cu preşedintele României la Atena, vizită care a inaugurat o nouă etapă a prieteniei şi colaborării dintre cele două ţări. În cursul acestei vizite, savantul român Elena Ceauşescu a fost la Academia din Atena şi aleasă membru de onoare al acesteia. Elena Ceauşescu este, de asemenea, membră a numeroase alte instituţii ştiinţifice străine. Lucrarea tovarăşei Elena Ceauşescu, care contribuie la îmbogăţirea bibliografiei ştiinţifice elene, extinde legăturile dintre ţara noastră şi Republica Socialistă România asupra unui nou domeniu, acela al cercetărilor ştiinţifice".

La rîndul său, cotidianul „ELEFTHEROTYPIA publică o recenzie a cărţii în care se spune, între altele:

„Inginer doctor, membru al Academiei Republicii Socialiste România, membru de onoare al Academiei din Atena şi a numeroase universităţi şi înalte foruri ştiinţifice din numeroase ţări, autoarea cărţii, doamna Elena Ceauşescu, concentrează în cele 250 de pagini ale lucrării sale cercetările şi studiile făcute în cadrul Institutului central de chimie din Bucureşti. Fără îndoială, titlurile dobîndite pe calea cercetărilor ştiinţifice de către autoare constituie o recomandare şi, în acelaşi timp, o certificare a valorii cărţii".

„Un studiu, fie şi rapid al acestei cărţi, se relevă în articolul publicat în ziarul „MAKEDONIA" care apare la Salonic, oferă imaginea vastului domeniu de cercetare pe care-l abordează autoarea. Foarte important este şi faptul că aceste cercetări sînt strîns legate de latura practică a dezvoltării industriei chimice. Iar, după cum este cunoscut, chimia constituie unul dintre cele mai moderne sectoare ale industriei româneşti, care se dezvoltă în ritmuri înalte. De altfel, acesta este şi obiectivul nobil pe care-l servesc cercetările şi întreaga activitate a doamnei Elena Ceauşescu."

# Chemare la întrecerea socialistă

**Consilii populare, intercooperatiste, întreprinderi industriale, unități cu profil de cercetare, construcții ș.a. au lansat, în luna ianuarie a.c., însuflețite chemări la întrecere socialistă, către colectivele de muncă din ramurile de activitate respective, pentru realizarea unor însemnate obiective ale anului 1979. Publicăm chemarea la întrecere adresată chimiștilor.**

## COMBINATUL DE FIRE SINTETICE—SĂVINEȘTI
## către
## toate unitățile din industria chimică

Colectivul Combinatului de fibre sintetice Săvinești, intrînd în cel de-al 4-lea an al cincinalului revoluției tehnico-științifice, este ferm hotărît de a înfăptui în mod exemplar sarcinile ce-i revin din mărețul Program de dezvoltare economico-socială a patriei noastre, stabilit la Congresul al XI-lea al partidului, de a transpune în practică indicațiile secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, la recentele plenare ale C.C. al P.C.R. și Consiliului Național al Oamenilor Muncii din decembrie 1978.

Acționînd cu abnegație și înaltă responsabilitate pentru realizarea angajamentelor asumate în întrecerea socialistă, combinatul nostru a raportat realizarea, peste prevederile planului, pe primii 3 ani ai cincinalului, a unei producții industriale de 400 milioane lei. Aplicarea în practică a mecanismului economico-financiar perfecționat a permis ca în anul 1978 să realizăm suplimentar un volum de 15 milioane lei la producția netă, să depășim planul fizic cu 3500 tone fibră melană, 550 tone rețele cord și fire tehnice, 4300 tone îngrășăminte cu azot, 4500 tone acid sulfuric și altele.

Animat de dorința de a contribui la realizarea și depășirea sarcinilor sporite ale planului național unic pe anul 1979, colectivul de oameni ai muncii de la Combinatul de fibre sintetice Săvinești, în frunte cu comuniștii, cheamă la întrecere socialistă toate unitățile din industria chimică și se angajează:

1. Să realizeze peste prevederi 30 milioane lei producție netă, precum și 60 milioane lei producție industrială concretizată în:
   - 1000 tone fibră melană;
   - 200 tone fire textile covor;
   - 200 tone fire tehnice și rețele cord;
   - 100 tone utilaj tehnologic.

   În acest scop vom acționa pentru:

   — Folosirea mai bună a suprafețelor de producție existente și realizarea prin autoutilare, peste plan, a unor mașini și utilaje în valoare de circa 2 milioane lei.

   — Creșterea indicilor de utilizare a instalațiilor prin prelungirea cu 1 la sută a duratei de funcționare a acestora între două reparații.

   — Sporirea cu 1,5 la sută a randamentelor pe diverse faze de fabricație.

   — Reducerea cu două luni a perioadei afectate atingerii parametrilor proiectați de către capacitatea de 100 000 tone/an acid sulfuric.

2. Ne angajăm să depășim cu 1,5 la sută nivelul planificat al productivității muncii, calculată pe baza producției nete, prin:

   — Ridicarea gradului de calificare a personalului pe baza organizării unui program complex de perfecționare a pregătirii profesionale a 4700 oameni ai muncii.

   — Punerea în aplicare a studiilor elaborate privind îmbunătățirea organizării producției și a muncii, creșterea gradului de mecanizare și automatizare a operațiunilor de transport interfazic.

3. Transpunînd în viață indicațiile conducerii partidului, vom asigura gospodărirea judicioasă a materiilor prime și materialelor, valorificarea a 1350 tone subproduse tehnologice și economisirea, față de consumurile normate, a 250 tone amoniac, 100 tone benzen, 100 tone acid sulfuric, 500 tone caprolactamă și 40 tone carbonat de etilenă. Prin valorificarea energiei secundare, prin măsuri tehnice și evitarea risipei vom economisi 6000 tone combustibil și 8000 MWh energie electrică, față de necesarul rezultat pe baza consumurilor specifice îmbunătățite, aprobat pentru anul 1979.

   Acționînd și asupra altor elemente de cheltuieli, vom reduce cu 10 milioane lei costurile de producție planificate și cu peste 8 milioane lei cheltuielile materiale. Această reducere, împreună cu producția marfă suplimentară, va asigura obținerea, peste prevederi, a 15 milioane lei beneficii.

4. Depășirea planului de export cu 2 milioane lei valută.

5. Prin folosirea mai bună a capacității creatoare a cadrelor proprii, valorificarea în producție a rezultatelor cercetărilor Centrului de cercetări pentru fibre chimice, sub conducerea și îndrumarea permanentă a Institutului central de chimie București și în colaborare cu alte institute de cercetări și proiectări, vom realiza:

   — Creșterea cu 1 la sută, față de plan, a ponderii valorice a produselor de calitate superioară în valoarea producției totale care se sortează pe calități.

   — Valorificarea invențiilor și inovațiilor, ceea ce va asigura obținerea, în 1979, a unor economii în valoare de cel puțin 3 milioane lei.

   — Reducerea efortului valutar cu 1 milion lei valută, prin aplicarea în producție a cercetărilor proprii privind asimilarea unor materii prime și auxiliare; de asemenea, vom asimila și fabrica în atelierele proprii, peste plan, 35 repere noi de piese de schimb și vom recondiționa alte 800 repere.

6. Printr-o mai bună conlucrare cu constructorul și prin participarea cu forțe proprii, vom devansa cu 15 zile termenul de punere în funcțiune a capacităților caprolactama IV și acid adipic II, ceea ce va permite obținerea unei producții suplimentare de circa 6 milioane lei.

7. Vom acorda o atenție sporită îmbunătățirii permanente a condițiilor de muncă și viață ale oamenilor muncii din combinat, prin aplicarea unui program de măsuri privind reducerea poluării mediului înconjurător și îmbunătățirea microclimatului în instalații. Vom înființa 3 noi microcantine, care, alături de cele 17 existente, vor permite asigurarea mesei calde în toate secțiile și schimburile de producție.

Înscriindu-ne cu entuziasm în amplele manifestări prilejuite de Festivalul național „Cîntarea României" și de „Daciadă" vom organiza astfel de acțiuni politico-ideologice, cultural-artistice și sportive menite să mobilizeze oamenii muncii la realizarea și depășirea sarcinilor de plan și a angajamentelor asumate în întrecere, să contribuie la dezvoltarea creației tehnice de masă, la educarea omului nou, exemplu de comportare în muncă, familie și societate.

Cu convingerea că toate colectivele de muncă din industria chimică vor întîmpina cu însuflețire patriotică marile evenimente ale anului 1979 — Congresul al XII-lea al P.C.R. și a 35-a aniversare a eliberării patriei — vom acționa cu entuziasm, cu toată priceperea, dăruirea și energia pentru îndeplinirea și depășirea prevederilor de plan, pentru creșterea aportului chimiei la înfăptuirea cu succes a obiectivelor stabilite pe întregul cincinal.

CONSILIUL
OAMENILOR MUNCII
COMITETUL DE PARTID
COMITETUL SINDICATULUI

COMITETUL
ORGANIZAȚIEI U.T.C.

GHEORGHE SURPĂȚEANU
NICOLAE NAUM
VASILE ABABI
FLORIN VITAN
MIRCEA CONSTANTINESCU

# Alchilarea toluenului cu etanol și izopropanol

## I. Calculul funcțiilor de reactivitate

D.C. 66.095.53;547.533

**The $\Delta E_{total}$ functions for the interaction of toluene (by the carbon atoms in the ortho, meta, para positions) with the methyl, ethyl and isopropyl carbocations were calculated. The established order of reactivity is para, ortho, meta. On the basis of the results of the theoretic calculus the reactions that have to be taken into account for the performance of a thermodynamic study were suggested.**

În alchilarea toluenului cu seria de alcooli $C_1$—$C_3$, grupele alchil pot fi orientate fie în poziția orto, fie în poziția para. Orientarea celui de-al doilea substituent în mod selectiv, în una din cele două poziții, poate fi realizată folosind catalizatori activați [1]. Se va studia, din punct de vedere teoretic alchilarea toluenului cu seria de alcooli $C_1$—$C_3$. Partea teoretică cuprinde două etape: calculul funcțiilor de reactivitate și calculul compoziției la echilibru, dintr-un studiu termodinamic.

Studiul teoretic va fi urmat de o parte experimentală care va consta în testarea unor catalizatori zeolitici, cu caracter puternic acid, care favorizează orientarea celui de-al doilea substituent, în mod selectiv, în poziția para.

Într-o lucrare anterioară [2] s-a studiat reacția dintre toluen și cationul metil. S-au calculat sarcinile totale, coeficienții orbitalilor atomici din orbitalii moleculari respectivi și energiile orbitalilor moleculari cu ajutorul metodei CNDO/2. Valorile numerice ale parametrilor enumerați au fost utilizate pentru calcularea funcțiilor $\Delta E_{total}$ (variația în energie dată de formarea parțială a unei legături între un atom *s* al unei molecule donoare de electroni *S* și un atom *t* al unei molecule acceptoare de electroni *T*) [3]. După valorile termenilor covalenți ai ecuației (1), ordinea reactivității pozițiilor din molecula de toluen față de carbocationul metil este următoarea:

$$\text{para} > \text{orto} > \text{meta}.$$

În această lucrare, se va extinde calculul funcțiilor $\Delta E_{total}$ și pentru reacțiile dintre toluen cu carbocationii etil și izopropil.

### Rezultate și discuții

În cadrul studiului s-au calculat coeficienții orbitalilor atomici din orbitalii moleculari, energiile orbitalilor moleculari și sarcinile totale pe fiecare atom din carbocationii etil și izopropil, după metoda CNDO/2. Programul CNDO/2 utilizat este descris într-un studiu recent efectuat de către P o p l e și B e v e r i d g e [4], iar calculele au fost realizate cu un calculator Felix C-256. Geometria cationului etil luată în calcule a fost următoarea: carbonul încărcat pozitiv a fost considerat hibridizat $sp^2$ cu unghiurile de valență de 120° și cu distanțele C—H de 1,08 Å și C—C de 1,50 Å. Carbonul grupei metil a fost considerat tetraedric, având unghiurile de valență de 109°28′ și distanța C—H de 1,09 Å [2]. În mod similar s-a evaluat și geometria cationului izopropil, pentru care s-a considerat atomul de carbon încărcat pozitiv ca fiind plan cu unghiuri de valență de 120°, iar atomii de carbon ai celor două grupări metil de configurație tetraedrică cu unghiuri de valență de 109°28′. Lungimile legăturilor $C^+$—H, C—H și C—C au fost considerate de 1,08; 1,09 și 1,50 Å. În tabelul 1 sînt prezentate valorile sarcinilor totale ale atomilor de carbon în pozițiile orto, meta și para din molecula de toluen și pătratele coeficienților orbitalilor atomici din ultimul orbital molecular dublu ocupat (HOMO) ale acelorași atomi de carbon. Diferențele mici între valorile prezentate în tabelul 1 (dintre sarcini și dintre coeficienți) sînt nesemnificative pentru a putea trage concluzii precise în ceea ce privește ordinea reactivității atomilor de carbon din ciclul aromatic al moleculei de toluen.

**Tabelul 1**

VALORILE SARCINILOR TOTALE ȘI $C^2_{HOMO}$ PENTRU ATOMII DE CARBON ORTO, META ȘI PARA DIN MOLECULA DE TOLUEN, OBȚINUTE CU AJUTORUL METODEI CNDO/2

| Atomul | Sarcina | $C^2_{HOMO}$ |
|---|---|---|
| $C_{orto}$ | −0,0092 | 0,00034 |
| $C_{meta}$ | +0,0089 | 0,00047 |
| $C_{para}$ | −0,0015 | 0 |

În tabelul 2 sînt prezentate sarcinile totale şi coeficienţii $C^2_{HOMO}$ ai atomilor de carbon încărcaţi pozitiv din carbocationii etil şi izopropil.

**Tabelul 2**

SARCINILE TOTALE ŞI COEFICIENŢII $C^2_{HOMO}$ AI ATOMILOR DE CARBON ÎNCĂRCAŢI POZITIV DIN CARBOCATIONII ETIL ŞI IZOPROPIL

| Atomul | Sarcina | $C^2_{HOMO}$ |
|---|---|---|
| $C^+_{(etil)}$ | +0,3564 | 0,8388 |
| $C^+_{(izopropil)}$ | +0,3529 | 0,7399 |
| $C^+_{(metil)}$ | +0,4387 | 1 |

De asemenea, sînt prezentate pentru comparaţie valorile aceloraşi mărimi obţinute pentru carbocationul metil [1]. Se observă că sarcina pozitivă de pe atomii de carbon hibridizaţi $sp^2$ scade în ordinea carbocation metil > etil > izopropil. În acelaşi mod scad şi valorile $C^2_{HOMO}$ aparţinînd aceloraşi atomi de carbon hibridizaţi $sp^2$. Aceasta sugerează faptul că atît într-o reacţie controlată de sarcină, cît şi într-o reacţie orbital controlată [5—7] cel mai reactiv este carbocationul metil, iar cel mai puţin reactiv, carbocationul izopropil. Admiţînd că în cursul procesului de alchilare a toluenului cu alcoolii metilic, etilic şi izopropilic, în prezenţa catalizatorilor zeolitici, ar avea loc acest proces de substituţie electrofilă a toluenului cu carbocationii respectivi, în continuare s-au calculat valorile $\Delta E_{total}$ pentru interacţiunile atomilor de carbon din poziţiile orto, meta şi para ale toluenului cu carbocationii etil şi izopropil.

Considerînd interacţiunea cationilor etil şi izopropil cu toluenul ca fiind o interacţiune de tip donor-acceptor [8—9], ecuaţia *G.P.* pentru astfel de interacţiuni are forma:

$$E_{total} = \underbrace{-\frac{q_t \cdot q_s}{R_{st} \cdot \varepsilon}}_{\text{termen electrostabil}} + \underbrace{2 \sum_{\substack{m \text{ orbitali} \\ \text{dublu ocupaţi} \\ \text{ai moleculei } S.}} \sum_{\substack{m \text{ orbitali} \\ \text{neocupaţi ai} \\ \text{moleculei } T.}} \frac{\left(C^m_s \cdot C^n_t \cdot \Delta\beta_{st}\right)^2}{E^*_m - E^*_n}}_{\text{termen covalent}} \qquad (1)$$

unde:

$\varepsilon$ — este constanta dielectrică a mediului;

$q_s$ şi $q_t$ — sarcinile totale ale atomilor $s$ şi $t$ din moleculele izolate;

$R_{st}$ — distanţa dintre cei doi atomi $s$ şi $t$ în starea de tranziţie;

$C^m_s$ — coeficienţii orbitalilor atomici ai atomului $s$ din diverşi orbitali moleculari $m$ ai moleculei $S$;

$C^n_t$ — coeficienţii orbitalilor atomici ai atomului $t$ din diverşi orbitali moleculari $n$ ai moleculei $T$;

$\Delta\beta_{st}$ — schimbul din integrala de rezonanţă dintre orbitalii care interacţionează ai atomilor $s$ şi $t$ la distanţa $R_{st}$;

$E^*_m$ şi $E^*_n$ — cantităţi legate de energia diverşilor orbitali moleculari $m$ şi $n$ ai moleculelor izolate $S$ şi $T$ în mediul în care s-a realizat reacţia. În calculele efectuate s-au înlocuit energiile $E^*_m$ şi $E^*_n$ prin energiile respective ale orbitalilor moleculari $E_m$ şi $E_n$.

Constanta $\varepsilon$ a fost considerată egală cu 1, iar distanţa $R_{st}$ luată în calcul a fost de 2,28 Å [9]. Întrucît toate interacţiunile sînt între atomi de carbon, s-a considerat:

$$\Delta\beta_{C_{orto}},\ C_{carbocation} = \Delta\beta_{C_{meta}},\ C_{carbocation} =$$

$$= \Delta\beta_{C_{para}},\ C_{carbocation} = \Delta\beta,$$

fără a constitui o eroare gravă.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile termenilor electrostatici şi covalenţi ai ecuaţiei *G.P.* pentru interacţiunea toluenului prin atomi de carbon din poziţiile *orto*, *meta* şi *para*, de-a lungul axei $P_z$, cu carbonul hibridizat $sp^2$ al carbocationilor etil şi izopropil, tot de-a lungul axei $P_z$. Aceasta înseamnă că pentru calculul numărătorului termenului covalent s-au utilizat numai coeficienţii orbitalilor atomici $P_z$ ai atomilor de carbon implicaţi în interacţiune.

**Tabelul 3**

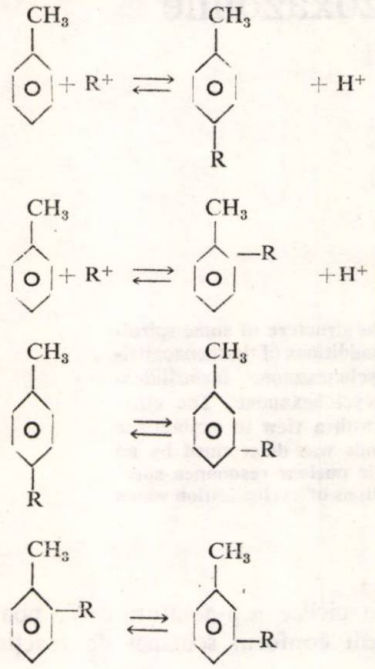
VALORILE TERMENILOR ELECTROSTATICI ŞI COVALENŢI AI ECUAŢIEI G.P.

| Interacţiunea | Termenul electrostatic | Termenul covalent |
|---|---|---|
| $C_{orto} - C_{(CH_2-CH_3)}$ | +0,00144 | 3,7636 |
| $C_{meta} - C_{(CH_2-CH_3)}$ | −0,00139 | 3,4636 |
| $C_{para} - C_{(CH_2-CH_3)}$ | +0,00023 | 3,4725 |
| $C_{orto} - C_{(CH-CH_3)_2}$ | −0,00137 | 2,6390 |
| $C_{para} - C_{(CH-CH_3)_2}$ | +0,00023 | 2,8069 |

După semnul termenului electrostatic substituţia este favorizată în poziţiile *orto* şi *para*. Valorile termenului covalent indică ordinea de reactivitate: *orto* > *para* > *meta*.

După ambii termeni, electrostatic şi covalent, substituţia în poziţia *meta* este defavorizată energetic. Această constatare permite autorilor ca pentru interacţiunea toluen — cation etil şi izopropil să propună aceleaşi reacţii ca şi pentru interacţiunea toluen —

cation metil [2], reacţii necesare pentru efectuarea unui studiu termodinamic:



unde R = $CH_2$—$CH_3$; $CH(CH_3)_2$.

## Concluzii

În cadrul acestei lucrări s-au calculat sarcinile totale şi $C^2_{HOMO}$ pentru cationii etil şi izopropil. Valorile obţinute s-au comparat cu cele calculate pentru cationul metil.

În reacţia de alchilare ordinea reactivităţii carbocationului este: metil > etil > izopropil.

După valorile $\Delta E_{total}$ calculate pentru interacţiunile atomilor de carbon din poziţiile *orto*, *meta* şi *para* ale toluenului cu carbocationii studiaţi, rezultă că poziţiile *para* şi *orto* sînt favorizate energetic într-o reacţie de substituţie electrofilă.

S-au propus cele patru reacţii posibile în vederea calculării compoziţiei la echilibru dintr-un studiu termodinamic.

**Bibliografie**


1. RABO, A. J. Zeolite chemistry and Catalysis, Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1976.
2. NAUM, N., SURPĂŢEANU, GH., ABABI, V. şi VITAN, F. Bull. Inst. Polit. Iaşi, XXIV (XXVIII), 1978, p. 1—2.
3. KLOPMAN, G., J. Am. Chem. Soc. 90, 1968, p. 223.
4. PEOPLE, A. J., BEVERYDGE, D. L. „Aproximate Molecular Orbital Theory" Mc-Grow-Hill, 1970, p. 166.
5. FUKUI, K., YONEZAWA, T., NAGATA, C. şi SHINQU, H., J. Chem. Phys. 22, 1954, p. 1433.
6. FUKUI, K., YONEZAWA, T. şi NAGATA, C., Bull. Chem. Soc. Jap. 27, 1954, p. 423.
7. FUKUI, K., YONEZAWA, T. şi NAGATA, C., J. Chem. Phys. 26, 1957, p. 831.
8. HUDSON, F. R. şi KLOPMAN, G., Tetrahedron Lett. 12, 1967, p. 1103.
9. KLOPMAN, G. şi HUDSON, F. R., Theor. Chim. Acta 8, 1967, p. 165.


* * *

# brevet

## PROCEDEU PENTRU EPURAREA APELOR REZIDUALE REZULTATE DIN PROCESUL DE OBŢINERE A DERIVAŢILOR EPOXIDICI DIN CLORHIDRINE

**BREVET R.S.R. Nr. 63351**

Invenţia se referă la epurarea apelor reziduale provenite din procesul de obţinere a derivaţilor epoxidici din clorhidrine.

Apele reziduale avînd o temperatură de 10 pînă la 50°C se aduc în contact direct cu abur tehnologic. Produsele volatile care se antrenează, se reintroduc în proces ca agent de încălzire şi apoi se condensează. Faza lichidă cu urme de componente volatile neantrenate se decantează la o temperatură cuprinsă între 85 şi 100°C, se neutralizează la *p*H alcalin şi se tratează cu nămol activ.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se realizează o epurare avansată în condiţii simple şi uşor de realizat;

— nu necesită agenţi de tratare suplimentari sau consum suplimentar de agent termic sau de răcire, realizîndu-se o recuperare avantajoasă de căldură;

— se evită poluarea atmosferică a solului din vecinătatea instalaţiei pentru că se realizează epurarea reciclînd în fluxul tehnologic derivaţi poluanţi din apele reziduale sau convertindu-i prin reacţie în produşi nepoluanţi.


Dosar nr.: 77 130
Data înregistrării: 27.12.1973
Data publicării: 25.03.1976
Int. Cl²: C 02 C 1/02
Titular:
Institutul de cercetări şi proiectări tehnologice pentru rafinării şi instalaţii petrochimice, Ploieşti.

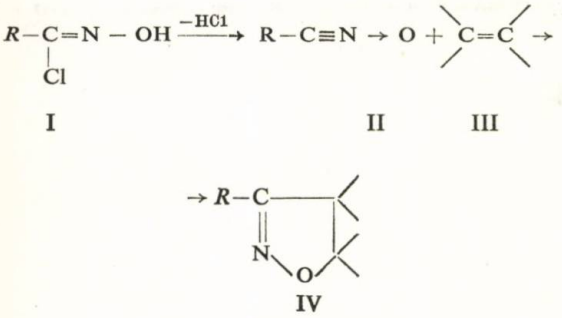
NICOLAE BĂRBULESCU
ION SEBE

# Sinteza și stabilirea structurii unor spiroizoxazoline

D.C. 547.786

**The work presents the synthesis and the determining of the structure of some spiroisooxasolines obtained by the reaction of 1,3-dipolar cycloadditions of the benzonitrileoxide and the para — chlorinenitrile oxide, to benzalcyclohexanone, furfurilidencycloxehanone, ethylidencyclohexanone and propylidencyclohexanone. The ethylenecketones of some of the compounds were synthesized with a view to explain the RMN spectra. The structure of the synthesized compounds was determined by an elementary analysis, infra-red spectroscopy and magnetic nuclear resonance spectroscopy. It was established that from the performed reactions of cycloaddition which may take place in two ways, a single isomer is obtained.**

$\Delta^2$-Izoxazolinele se pot sintetiza prin reacția de cicloadiție 1,3-dipolară a nitriloxizilor la alchene conform schemei de reacție 1 [1]:



Schema 1

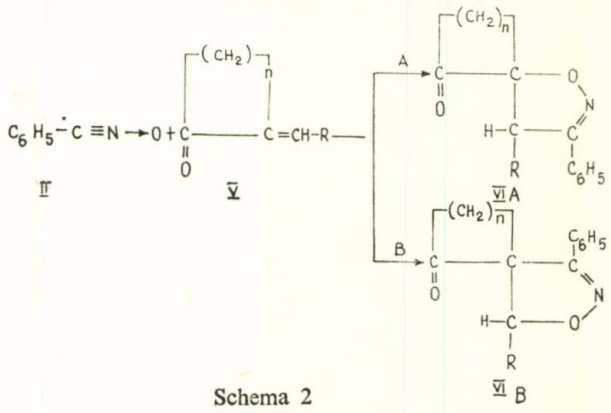
Aplicabilitatea reacției este așa de mare încît benzonitriloxidul este folosit uneori ca reactiv pentru identificarea alchenelor [2].

Deoarece reacția de cicloadiție este în competiție cu reacția de dimerizare a nitriloxidului, cunoscută fiind instabilitatea lui, în cazul cicloadiției la alchenele cu reactivitate mai scăzută se aplică tehnica generării nitriloxizilor „în situ" [3] astfel încît tot timpul în mediul de reacție să fie un exces de dipolarofilă.

Dată fiind prezența în natură a numeroase substanțe care conțin duble legături semiciclice, un interes deosebit l-a prezentat studierea reactivității cetonelor α,β-nesaturate, în reacția de cicloadiție 1,3-dipolară la benzonitriloxid în urma căreia se obțin cetospiroizoxazoline [4, 5].

Astfel cetonele α,β-nesaturate cu formula generală V, obținute prin condensarea ciclanonelor cu diverse aldehide alifatice, aromatice sau heterociclice, conținînd o legătură dublă activată de gruparea carbonil, constituie buni parteneri de reacție [4, 5].

Datorită faptului că benzonitriloxidul poate fi un hibrid de rezonanță între mai multe structuri limită mezomere [6, 7] reacția de cicloadiție 1,3-dipolară la cetonele ciclice α,β-nesaturate V, poate decurge pe două căi conform schemei de reacție 2 [4, 5]:



Schema 2

În urma reacției se poate obține unul sau ambii izomeri. Scindarea reductivă a nucleului izoxazolinic și tratarea produsului de reducere cu acid azotos a dus la produși care pledează pentru structura izomerului A [4, 5].

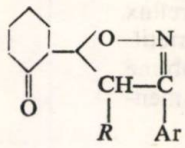
După cum se știe însă, acțiunea acidului azotos este foarte variată și de aceea nu se poate susține cu certitudine formarea izomerului A.

În această lucrare se urmărește stabilirea structurii spiroizoxazolinelor cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară și îmbunătățirea randamentelor reacției de cicloadiție a benzonitriloxidului la benzilidenciclohexanonă, furfurilidenciclohexanonă, etilidenciclohexanonă, propilidenciclohexanonă utilizînd tehnica generării nitriloxidului „în situ" [3].

De asemenea, avînd în vedere că izoxazolinele pot fi materii prime pentru sinteze de γ-aminoalcooli, din a căror clasă fac parte substanțe sintetice care

**Tabelul 1**

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUŞILOR VIII—XIV



| Compus | *R* | Ar | Solvent de recristalizare | *T·t·*°C | Rd, % | N,% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | calculat | găsit |
| VIII | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $CH_3OH$ | 146—147 | 70 | 4,59 | 4,75 |
| IX | $\alpha C_4H_3O$ | $C_6H_5$ | $C_2H_5OH$ | 135—135,5 | 55 | 6,71 | 6,61 |
| X | $CH_3$ | $C_6H_5$ | $C_2H_5OH$ 70% | 81,5 | 70 | 5,76 | 5,63 |
| XI | $C_2H_5$ | $C_6H_5$ | — | T.f 182°C/1mm Hg | 75 | 5,44 | 5,70 |
| XII | $C_6H_5$ | $pClC_6H_4$— | $CH_3OH$ | 150 | 51 | 4,12 | 4,32 |
| XIII | $\alpha C_4H_3O$ | $pClC_6H_4$— | $C_2H_5OH$ | 138—141 | 49 | 4,24 | 4,37 |
| XIV | $CH_3$ | $pClC_6H_4$— | $C_2H_5OH$ | 118—120 | 60 | 5,04 | 5,23 |

**Tabelul 2**

PRINCIPALELE VIBRAŢII CARACTERISTICE ÎN IR ALE COMPUŞILOR VIII—XIV

| Compus | Vibraţii ale inelului izoxazolinic | | | | | | Vibraţii fenil | | | Vibraţii grupe funcţionale | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu_{C-N}$ | $\nu_{N-O}$ | $\nu_{O-C}$ | $\nu_{C-H}$ sim. | $\nu_{C-H}$ asim. | $\delta_{C-H}$ | $\upsilon_{C-H}$ | $\nu_{C-C}$ inel | $\delta_{C-H}$ în afara planului | $\nu_{C=O}$ | $\nu_{C-Cl}$ |
| VIII | 1540<br>1590 | 1365 | 1115 | 2840 | 2920 | 1440 | 2920 | 1440 | 890 | 1710 | — |
| IX | 1520<br>1550 | 1340 | 1110 | 2850 | 2920 | 1440 | 2920 | 1440 | 835<br>875 | 1720 | — |
| X | 1540<br>1590 | 1365 | 1115 | 2860 | 2920 | 1440 | 2920 | 1420<br>1440 | 870<br>890 | 1720 | — |
| XI | 1565<br>1580 | 1350 | 1120 | 2860 | 2920 | 1440 | 2920 | 1425<br>1440 | 860<br>890 | 1710 | — |
| XII | 1530<br>1590 | 1325 | 1110 | 2825 | 2925 | 1445 | 2920 | 1420<br>1430 | 860<br>895 | 1719 | 730 |
| XIII | 1550<br>1590 | 1330 | 1114 | 2860 | 2930 | 1445 | 2920 | 1420<br>1440 | 840<br>880 | 1719 | 720 |
| XIV | 1555<br>1585 | 1390 | 1165 | 2840 | 2920 | 1435 | 2920 | 1435<br>1495 | 730<br>750 | 1710 | 715 |

înlocuiesc cu succes substanţe naturale ca papaverina, atropina, novocaina etc., s-a extins clasa de spiroizoxazoline prin reacţia de cicloadiţie 1,3-dipolară a *p*-clorbenzonitriloxidului la benzilidenciclohexanonă, furfurilidenciclohexanonă, etilidenciclohexanonă.

În sprijinul interpretării spectrelor RMN au fost sintetizaţi etilencetalii spiroizoxazolinelor studiate.

## Partea experimentală

*Sinteza 2'-ciclohexanspiro-5-[3-Ar, 4-alchil (Ar)]-$\Delta^2$-izoxazolinelor VIII—XIV*

0,1 mol iariliden, respectiv alchilidenciclohexanonă şi 0,1 moli clorura acidului benzhidroxamic, respectiv *p*-clorbenzhidroxamic în 500 ml eter etilic

anhidru se răcesc la 0°C. La amestecul răcit şi agitat mecanic se adaugă prin picurare timp de o oră 0,1 moli trietilamină.

Reacţia se definitivează prin menţinere la reflux timp de două ore. Se filtrează clorhidratul trietilaminei format şi se evaporă eterul la sec. Se obţine un reziduu care se recristalizează din solvenţii menţionaţi în tabelul 1.

*Sinteza 3,10,11-trioxo-12-aza-13-fenil-14-R-trispiro-tetradecan-12-enelor XV—XVIII*

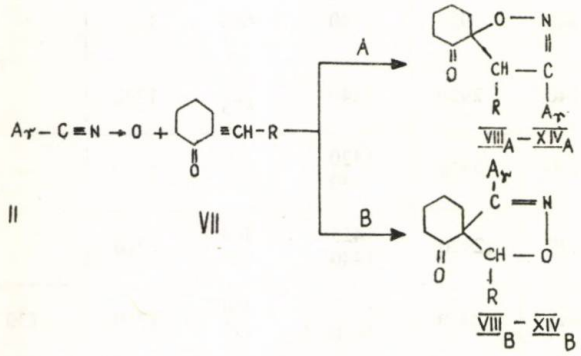
0,019 moli 2'-cetociclohexanspiro-5-[(3-fenil-4-R)]-$\Delta^2$-izoxazolină, 0,03 moli etilenglicol şi cîteva cristale de acid *p*-toluensulfonic se dizolvă în 500 ml benzen anhidru şi se refluxează într-un balon prevăzut cu separator Dean-Stark timp de 16—25 ore pînă ce volumul de apă separată rămîne constant. După evaporarea benzenului se obţin produşi cristalini care se recristalizează din solvenţii menţionaţi în tabelul 2.

Spectrele în infraroşu au fost înregistrate cu un spectrometru UR-20 Carl-Zeise Jena, în pastile de KBr.

Spectrele de rezonanţă magnetică nucleară au fost înregistrate cu un spectrometru Varian $A_{60}$—A, la temperatura camerei, în deuterocloroform.

**Rezultate şi interpretarea lor**

Prin reacţia de cicloadiţie 1,3-dipolară a benzonitriloxidului şi *p*-clorbenzonitriloxidului la benziliden-ciclohexanonă, furfurilidenciclohexanonă, etilidenciclohexanonă, şi propilidencilohexanonă s-au obţinut spiroizoxazoline a căror structură poate fi *A* sau *B* după cum reacţia a decurs pe calea *A* sau *B* conform schemei 3:



VIII Ar = $C_6H_5$, *R* = $C_6H_5$
IX Ar = $C_6H_5$, *R* = $\alpha$ $C_4H_3O$
X Ar = $C_6H_5$, *R* = $CH_3$
XI Ar = $C_6H_5$, *R* = $C_2H_5$
XII Ar = *p* Cl—$C_6H_4$—, $C_6H_5$
XIII Ar = *p* Cl—$C_6H_4$—, $\alpha C_4H_3O$
XIV Ar = *p* Cl—$C_6H_4$—, $CH_3$

Schema 3

Rezultatele cromatografiei în strat subţire indică faptul că produsele sînt unitare. Caracterizarea compuşilor sintetizaţi este prezentată în tabelul 1.

Spectrele IR (tabelul 2) ale compuşilor VIII—XIV pun în evidenţă benzile caracteristice grupării carbonil din sistemele hexaatomice la 1710 $cm^{-1}$. Vibraţia caracteristică grupării C=N nou formată apare la aproximativ 1590 $cm^{-1}$, $\nu$C—O la 1115 $cm^{-1}$ şi $\nu$N—O la 1365 $cm^{-1}$ în concordanţă cu datele din literatură referitoare la structurile izoxazolinice [8].

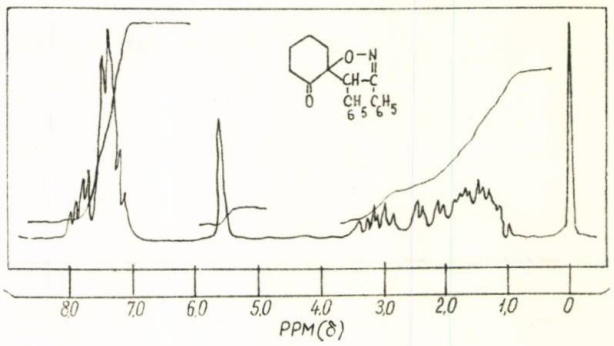



Fig. 1. Spectrul RMN al 2'-ciclohexanspiro-5-(3,4-difenil)-$\Delta^2$-izoxazolinei VIII.

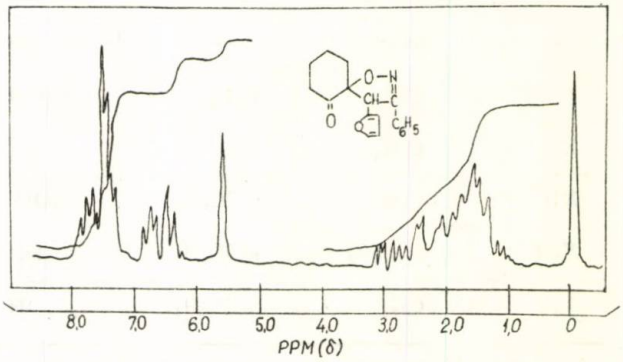



Fig. 2. Spectrul RMN al 2'-ciclohexanspiro-5-(3-fenil-4-furil)-$\Delta^2$-izoxazolinei IX.

Banda caracteristică grupării C=C din cetonele iniţiale, de la aproximativ 1605 $cm^{-1}$ nu apare în nici unul din spectrele compuşilor VIII—XIV ceea ce demonstrează că reacţia de cicloadiţie a avut loc.

Spectrele RMN ale compuşilor cetospiroizoxazolinici confirmă structurile *A* propuse [4, 5]. Astfel spectrul RMN al 2'-ciclohexanspiro-5-[(3,4-difenil)]-$\Delta^2$-izoxazolinei VIII (fig. 1) prezintă un semnal de 10 protoni sub forma unui multiplet centrat la $\delta$ = 7,35 p.p.m. atribuit protonilor aromatici. La $\delta$ = 5,45 p.p.m. spectrul prezintă un singlet a cărui arie revine unui proton şi se atribuie protonului de la ciclul izoxazolinic. Protonilor metilenici din ciclul hexanonic li se atribuie multipletul ce se întinde în domeniul larg $\delta$ = 1—3,5 p.p.m.

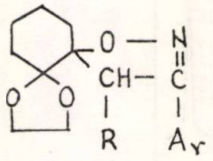
Spectrul RMN al 2'-ciclohexanspiro-5-[(3-fenil-4-furil)]-$\Delta^2$-izoxazolinei IX (fig. 2) prezintă un multiplet de cinci protoni centrat la $\delta$ = 7,35 p.p.m atribuit protonilor aromatici. Protonii ciclului furanic apar sub forma unui chintet centrat la $\delta$ = 6,30 p.p.m. iar protonului de la ciclul izoxazolinic i se atribuie semnalul sub formă de singlet de la $\delta$ = 5,61 p.p.m.

Multipletul din domeniul larg $\delta$ = 1,3—3,3 p.p.m. este atribuit protonilor metilenici ai ciclului hexanonic.

În spectrul 2'-ciclohexanspiro-5-[(3-fenil-4-metil)]-$\Delta^2$-izoxazolinei X (fig. 3) protonul de la ciclul izoxazolinic apare sub forma unui cuartet centrat la $\delta$=5,1 p.p.m., datorită cuplajului cu protonii metilici,

**Tabelul 3**

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUŞILOR XV—XVIII



| Compus | *R* | Ar | Solvent de recristalizare | *T·t·°C* | Rd, % | N, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | calculat | găsit |
| XV | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $CH_3OH$ | 192 | 90 | 4,01 | 3,90 |
| XVI | $\alpha C_4H_3O$ | $C_6H_5$ | $CH_3OH$ | 125 | 85 | 5,09 | 5,31 |
| XVII | $CH_3$ | $C_6H_5$ | $C_2H_5OH$ 75% | 139—140 | 80 | 4,85 | 4,96 |
| XVIII | $C_2H_5$ | $C_6H_5$ | $CH_3OH$ | 150 | 86 | 4,33 | 4,45 |

reprezentaţi printr-un semnal sub forma de dublet la $\delta = 1{,}1$ p.p.m. Protonii fenilici şi cei metilenici din ciclul hexanic apar la $\delta = 7{,}45$ p.p.m, respectiv $\delta = 2$—4 p.p.m.

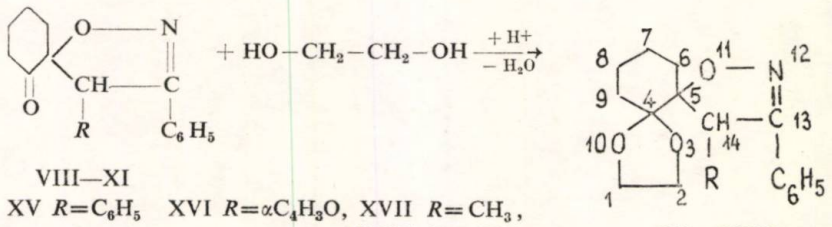
În cele trei spectre reprezentative pentru compuşii proveniţi de la benziliden, furfuriliden şi alchiliden-ciclohexanonă se constată deplasarea spre cîmp mai jos a semnalului corespunzător protonului metinic de la ciclul izoxazolinic, apărînd în domeniul $\delta =$ $= 5$—6 p.p.m. Această deplasare se poate datora, fie efectului inductiv şi de cîmp al atomului de oxigen din ciclul izoxazolinic dacă acest proton se găseşte la atomul de carbon din poziţia 5, fie conului de ecranare a grupării carbonil vecină atomului de carbon spiranic.

Pentru precizarea acestui lucru s-a procedat la blocarea grupării carbonil a compuşilor VIII—XI prin condensare cu etilenglicol în prezenţa acidului *p*-toluensulfonic conform schemei de reacţie 4.

Caracterizarea compuşilor 3,10,11-trioxo-12-aza-13-fenil-14-*R*-trispirotetradecan-12-enici XV—XVIII este dată în tabelul 3.

Spectrele IR ale compuşilor XV—XVIII pun în evidenţă dispariţia frecvenţei de vibraţie de la aproximativ 1 720 $cm^{-1}$ caracteristică grupării carbonil din sistemul hexaatomic şi apariţia benzii de absorbţie caracteristică grupărilor eterice la $\nu = 1070$—$1090$ $cm^{-1}$ [9].

Spectrul RMN al compusului XV (fig. 4) de exemplu prezintă în plus faţă de compusul VIII de



VIII—XI

XV $R=C_6H_5$ XVI $R=\alpha C_4H_3O$, XVII $R=CH_3$, XVIII $R=C_2H_5$

XV—XVIII

Schema 4

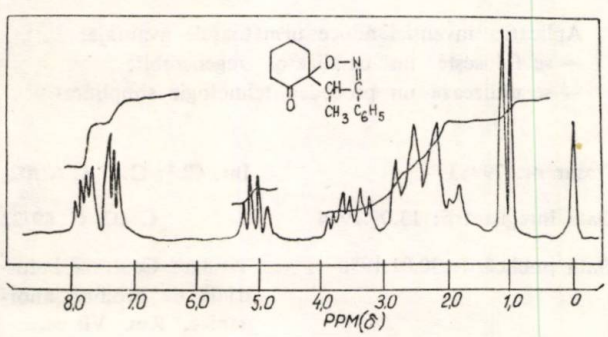



Fig. 3. Spectrul RMN al 2'-cetociclohexanspiro-5-(3-fenil-4-metil)-$\Delta^2$-izoxazolinei X.

la care a provenit un singlet de patru protoni la $\delta = 4{,}1$ p.p.m. atribuit protonilor de la ciclul cetalic.

Protonul izoxazolinic al compusului XV apare sub forma unui singlet la $\delta = 4{,}7$ p.p.m., la cîmp mai mare faţă de protonul izoxazolinic al compuşilor VIII—XI.

Aceasta demonstrează că deplasarea semnalului corespunzător protonului izoxazolinic al compuşilor VIII—XI se datoreşte efectului grupării carbonil şi nu vecinătăţii oxigenului izoxazolinic, iar structura compuşilor spiroizoxazolinici poate fi reprezentată prin figura 5.

Se poate stabili astfel că protonul izoxazolinic se găseşte la atomul de carbon vecin atomului de oxigen

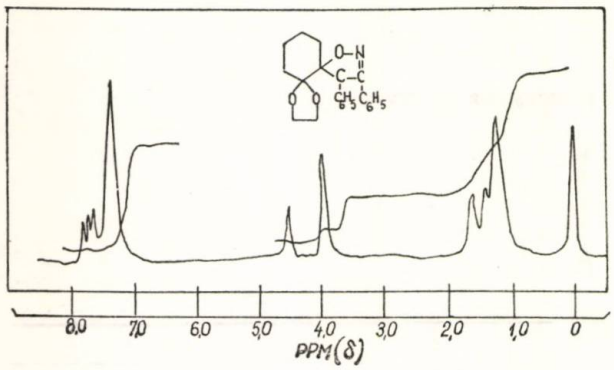



Fig. 4. Spectrul RMN al 3,10,11-trioxo-12-aza-13, 14-difeniltrispirotetradecan-12-enei XV.

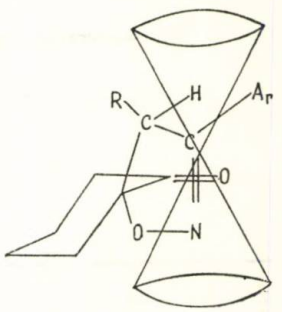



Fig. 5. Reprezentarea spațială a compușilor VIII—XI.

din ciclul izoxazolinic și deci structura compușilor spiroizoxazolinici sintetizați este *A*, reacția de cicloadiție avînd loc pe această cale, așa cum s-a stabilit și pe cale chimică [4, 5].

## Concluzii

1. Au fost sintetizate o serie de spiroizoxazoline prin reacția de cicloadiție 1,3-dipolară, aplicînd tehnica generării nitriloxidului „în situu" obținîndu-se randamente superioare metodei cu izolarea nitriloxidului înainte de reacție.

2. S-a stabilit cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară orientarea reacției de cicloadiție 1,3-dipolară a benzonitriloxidului și *p*-clorbenzonitriloxidului la cetone ciclice α,β-nesaturate.

**Bibliografie**

1. QUILICO, A. The Chemistry of heterociclic Compounds. Ed. A. Weissberger New York Interscence **17**, p. 99—115.
2. QUILICO, A., STANO D'ALCONTRES, G. și GRÜNANGER, P. Nature **116**, 1950, p. 226.
3. GRUNDMANN, CH. și GRÜNANGER, P. Organische Chemie in Einzeldarstelung Ed. Springer Verlag **13**, 1971, p. 1—233.
4. BĂRBULESCU, N. și QUILICO, A. Gazz. Chim. Ital. **91**, p. 326.
5. BĂRBULESCU, N. și LAZĂR, R. Analele Univ. București, Seria Științele Naturii, Chimie, **42**, 1963, p. 115.
6. HETZGER, H. Herstelung und Umwandlung von Oximen. Metoden der organische Chemie. Ed. E Muller. Ed. 4 **10—14**, 1968, p. 98—101.
7. PROUT, F. J. Org. Chem. **38**, 1973, p. 399.
8. PEROLD, G., STEYN, A. și REICHE, F. J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 462.
9. AVRAM, M. și MATEESCU, G. D. Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1966, p. 345.

* * *

# brevet

**PROCEDEU DE OBȚINERE A 3-HIDROXI-2,2,4-TRIMETILPENTILIZOBUTIRATULUI**

**BREVET R.S.R. Nr. 63406**

Invenția se referă la o metodă de preparare a 3-hidroxi-2,2,4-trimetilpentilizobutiratului plecînd de la izobutiraldehidă.

Metoda, conform invenției, este interesantă prin aceea că izobutiraldehida se trece peste un catalizator constituit dintr-un schimbător de ioni puternic bazic cu grupe active $N(CH_3)_3$ la temperatura de circa 50°C, menținînd un raport volumetric între izobutiraldehidă și catalizator de 1:2 — 3.

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:
— se folosește un catalizator regenerabil;
— se utilizează un procedeu tehnologic simplificat.

Dosar nr. 79983

Data înregistrării: 13.09.1974

Data publicării: 30.01.1978

Int. Cl.[2]: C 07 C 67/02; C 07 C 69/22

Titular: Centrala industrială de produse anorganice, Rm. Vîlcea.

STELIAN ANASTASIU
RUXANDRA IORDĂNESCU
ANNE-MARIE ARITON
ANGELA TOPORAN
MONICA ZAHARIA
GRAŢIELA STĂNESCU

# Aspecte privind hidroliza uleiului de ricin

D.C.547.475.1 :542.938

**The hydrolysis of the castor oil at different pressures and water/oil mole ratios was studied, following the agents that influence the glycerine efficiency, the acidity index, the hydroxyl and iodine indexes.**
**The secondary reactions that take place are presented.**

Printre uleiurile vegetale, uleiul de ricin ocupă un loc aparte, conferit de compoziţia sa, respectiv de conţinutul de pînă la 90% gliceridă ricinoleică [1—5].

Importanţa tehnologică a hidrolizei uleiului de ricin rezidă tocmai în faptul că poate constitui linia de obţinere a acidului ricinoleic (acid 12-hidroxioctadecenoic).

Se aminteşte că hidroliza sau „scindarea" gliceridelor este o reacţie de echilibru catalizată de ionii de hidroniu ($H_3O^+$) sau hidroxil ($OH^-$) şi favorizată de îndepărtarea glicerinei formate, de temperatură şi presiune. La temperaturi şi presiuni ridicate creşte solubilitatea apei în fază grasă, mărind posibilitatea reacţiei în fază omogenă, iar reacţia poate decurge fără adaos de catalizator, deoarece în aceste condiţii creşte concentraţia ionilor de hidroniu [6—17].

Industrial s-a ajuns la conversii de 98—99% în procesele continue la 30—40 at sau în 2—3 trepte de hidroliză discontinuă, cu îndepărtarea intermediară a apelor glicerinoase.

În cazul special al scindării uleiului de ricin se constată că „gradul de scindare" sau randamentul hidrolizei calculat uzual din I.ac./I.sap.$\times$100 apare redus, iar în literatura de specialitate se afirmă că aceasta se datoreşte unor reacţii secundare, fără a se specifica natura lor [17].

În această lucrare autorii şi-au propus să elucideze aspectele esenţiale legate de hidroliza uleiului de ricin.

În condiţiile industriale de efectuare a hidrolizei uleiului de ricin, respectiv temperaturi de 180—260°C şi presiuni de 5—50 at, s-a considerat că acidul ricinoleic rezultat din hidroliză poate să dea o serie de reacţii secundare de deshidratare intra- şi intermoleculare.

În schemele 1, 2 şi 3 sînt indicate aceste reacţii posibile, şi anume:

— acidul ricinoleic poate trece în estolidă, respectiv un ester (sau poliester) format prin reacţia dintre carboxilul unei molecule de acid ricinoleic cu hidroxilul unei alte molecule ale aceluiaşi acid (schema 1, a);

— prin deshidratarea acidului ricinoleic (schema 2), sau prin descompunerea estolidelor (schema 1, b), se formează acizii octadecadienoici;

— conform reacţiei din schema 3 se pot forma şi estolide mixte din OH-ul unui mol de acid ricinoleic cu carboxilul acidului octadecadienoic.

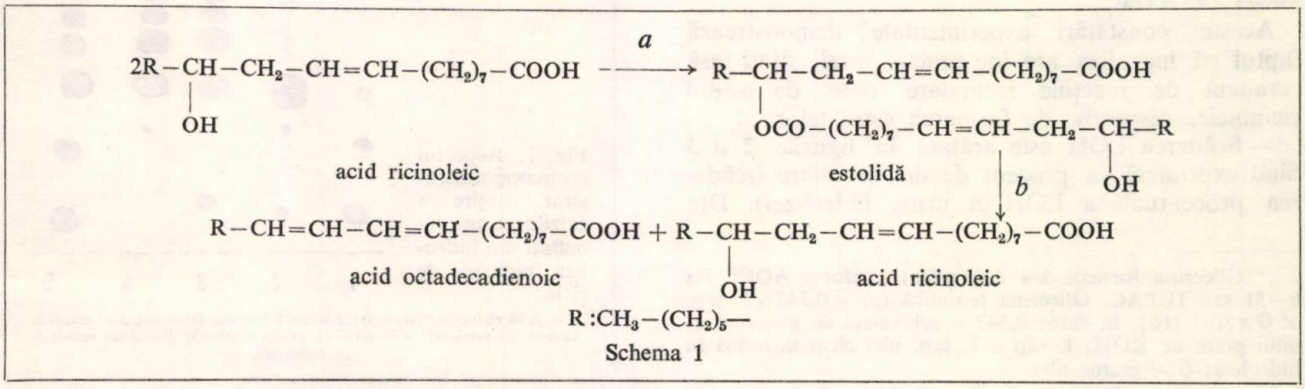
Conform schemelor 1 şi 3, formarea estolidelor duce la scăderea I.ac. şi a I.OH al produsului rezultat din hidroliză, în timp ce deshidratarea acidului ricinoleic la acid octadecadienoic (schema 2) duce la mărirea I. iod şi la scăderea I. OH; de asemenea, o descompunere a estolidelor poate duce la creşterea I.iod şi I.ac. (schemele 1 şi 3).

În experimentările efectuate, hidroliza uleiului de ricin* s-a realizat în sistem discontinuu la rapoarte molare apă/ulei de 10—300, la presiuni de 8—50 at, respectiv la temperaturi de 180—260°C şi timp de 1—10 ore (fig. 1—5).

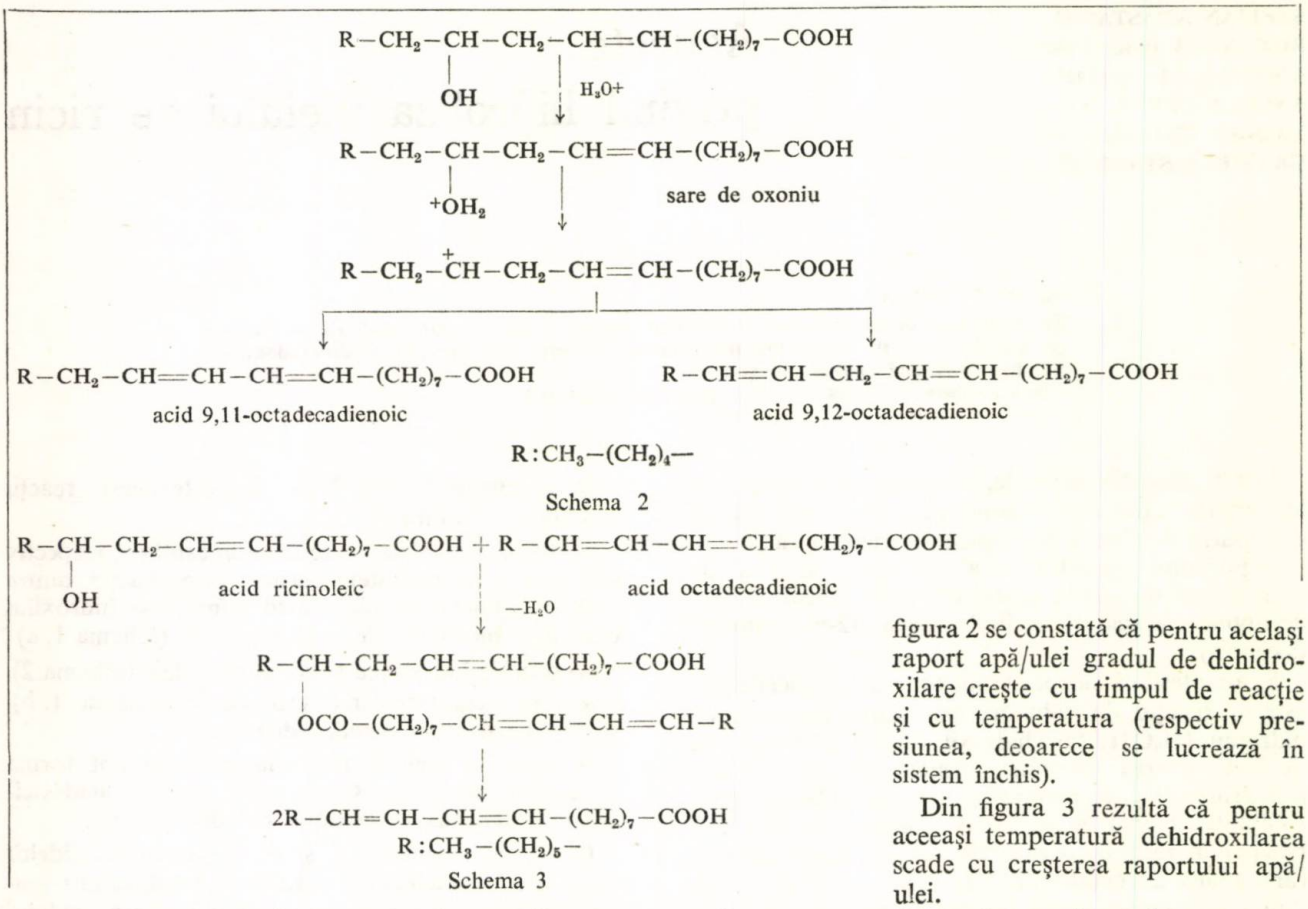
Din analiza datelor experimentale (fig. 1—5) se constată că hidroliza uleiului de ricin este întotdeauna însoţită de o deshidratare a acidului ricinoleic rezultat; deshidratarea poate decurge intermolecular cu

---

* Uleiul de ricin a avut următoarele caracteristici:
$d_{20}^4$ = 0,955; I.OH = 160; I.sap. = 178; I.iod = 85; $n_D^{20}$ = 1,4780; substanţe volatile = 0,2%; culoare scară iod = 3.




Schema 1




Schema 2




Schema 3

formare de estolide, şi intramolecular, cu formare de acizi octadecadienoici.

Reacţia de deshidratare intermoleculară cu formare de estolide (conform schemelor 1 şi 3) s-a pus în evidenţă prin cromatografie pe strat subţire, prin scăderea I.ac. şi a I.OH al produsului rezultat din hidroliză.

— Cromatografia este prezentată în figura 1 unde s-au luat ca etalon, prin comparaţie, estolide preparate în laborator conform indicaţiilor din literatură [19].

— În toate cazurile, acizii bruţi rezultaţi din hidroliză au un indice de aciditate redus, respectiv cu atît mai scăzut cu cît raportul apă/ulei este mai mic. Aceasta face ca randamentul hidrolizei calculat prin gradul de scindare să nu depăşească 70—80%, deşi randamentul calculat prin glicerina formată* atinge în două trepte de hidroliză nivelul randamentelor uzuale de hidroliză a gliceridelor, respectiv 98—99%.

Aceste constatări experimentale demonstrează faptul că hidroliza are loc practic total, fiind însă ecranată de reacţiile secundare date de acidul ricinoleic, respectiv de formarea estolidelor.

— Scăderea I.OH este arătată în figurile 2 şi 3 fiind exprimată ca procent de dehidroxilare (scăderea procentuală a I.OH în urma hidrolizei). Din figura 2 se constată că pentru acelaşi raport apă/ulei gradul de dehidroxilare creşte cu timpul de reacţie şi cu temperatura (respectiv presiunea, deoarece se lucrează în sistem închis).

Din figura 3 rezultă că pentru aceeaşi temperatură dehidroxilarea scade cu creşterea raportului apă/ulei.

De asemenea, din datele experimentale se constată că dehidroxilarea se poate datora şi unei reacţii de deshidratare intramoleculară cu formarea acizilor octadecadienoici (schema 2).

Astfel, cromatograma din figura 1 evidenţiază formarea acizilor octadecadienoici rezultaţi din hidroliza uleiului de ricin, formare confirmată şi din creşterea I.iod al amestecului de reacţie (fig. 4).

Prezenţa acizilor dien s-a pus în evidenţă şi prin spectroscopie în UV. În funcţie de condiţiile de lucru se pot obţine şi acizi octadecadienoici conjugaţi.

Derivaţii dienici conjugaţi sînt dozaţi de obicei prin măsurători spectrofotometrice în UV, datorită absorbţiei specifice de 233 nm între 231 şi 235 (izo-

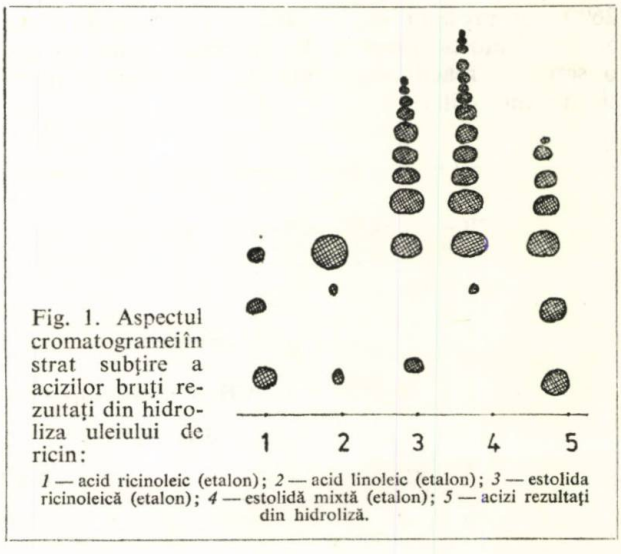



Fig. 1. Aspectul cromatogramei în strat subţire a acizilor bruţi rezultaţi din hidroliza uleiului de ricin:

*1* — acid ricinoleic (etalon); *2* — acid linoleic (etalon); *3* — estolida ricinoleică (etalon); *4* — estolidă mixtă (etalon); *5* — acizi rezultaţi din hidroliză.

* Glicerina formată s-a determinat conform AOCS Ea 6−51 sau IUPAC. Glicerina teoretică (g) = 0,547 × I. sap. × $G \times 10^{-3}$ [16], în care: 0,547 = echivalent de glicerină al unui gram de KOH; I. sap = I. sap. ulei ricin introdus în hidroliză; $G$ = grame ulei.

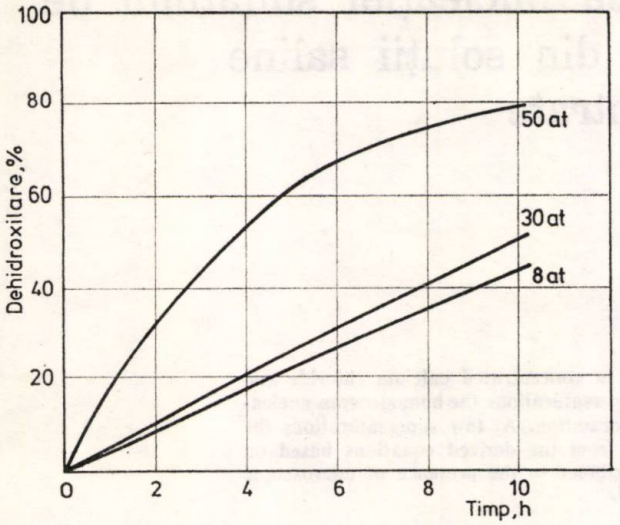



Fig. 2. Variaţia gradului de dehidroxilare în timpul hidrolizei uleiului de ricin la diverse presiuni.

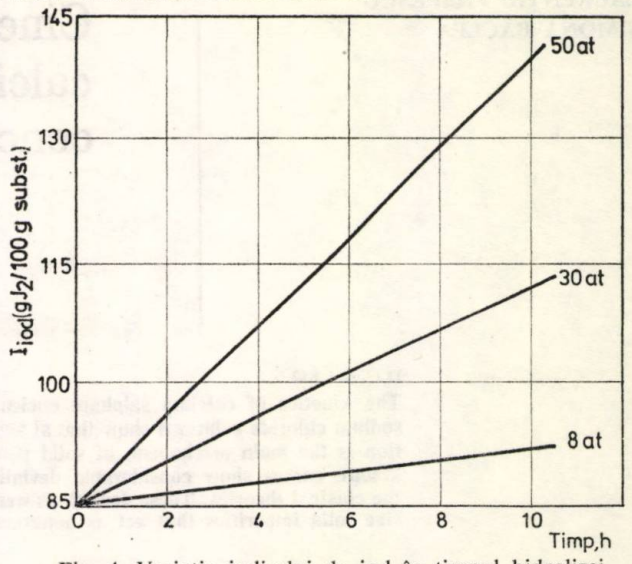



Fig. 4. Variaţia indicelui de iod în timpul hidrolizei uleiului de ricin la diverse presiuni.

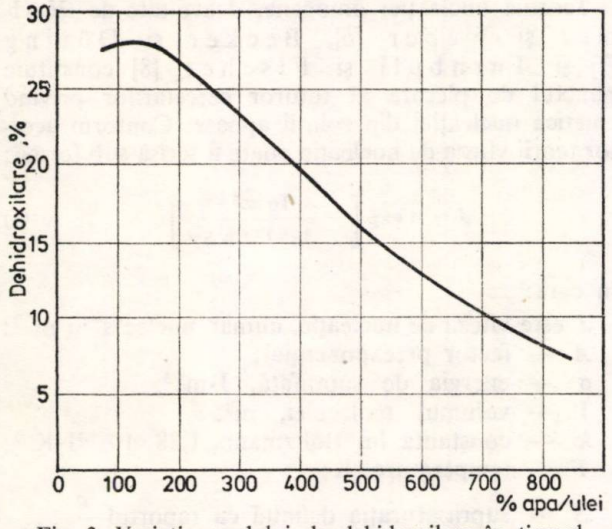



Fig. 3. Variaţia gradului de dehidroxilare în timpul hidrolizei uleiului de ricin în funcţie de raportul apă/ulei.

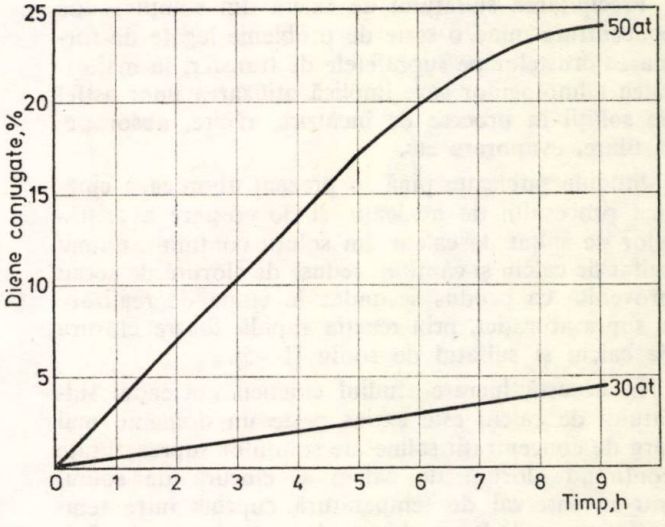



Fig. 5. Variaţia conţinutului de diene conjugate în timpul hidrolizei uleiului de ricin la diverse presiuni.

merii geometrici *cis-cis* la 235 nm, izomerii *cis-trans* şi *trans-cis* la 233 nm, iar izomerii *trans-trans* la 231 nm).

Formarea acizilor dienici conjugaţi este favorizată de creşterea temperaturii (presiunii), conform figurii 5.

## Concluzii

Prin studiile efectuate s-a pus în evidenţă faptul că hidroliza uleiului de ricin are loc în aceleaşi condiţii şi cu aceleaşi randamente calculate în glicerină (98—99%) ca şi hidroliza tuturor gliceridelor uzuale.

Faptul că randamentul de acid ricinoleic rezultat din hidroliză este întotdeauna cu cel puţin 20—30% mai mic decît cel teoretic s-a dovedit experimental că se datoreşte reacţiilor secundare de deshidratare intra-şi intermoleculare ale acidului ricinoleic.

Reacţia intermoleculară de formare a estolidelor duce la rezultate eronate dacă se urmăreşte hidroliza uleiului de ricin prin variaţia indicelui de aciditate.

Prin cromatografie pe strat subţire şi prin spectroscopie în UV s-a pus în evidenţă formarea estolidelor şi a acizilor octadecadienoici conjugaţi şi neconjugaţi, ca urmare a reacţiilor de deshidratare intra- şi intermoleculare.

**Bibliografie**


1. NAUGHTON, F. C., JACOS, **51**, 1974, p. 65.
2. ACHAYA, K. T., JAOCS, **48**, 1971, p. 760.
3. BOLLEY, D. S., JAOCS, **36**, 1959, p. 518.
4. KAUFMAN, H. P., Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer Verlag, 1958, p. 198.
5. BINDER, R. G., şi colab., JAOCS, **39**, 1962, p. 513.
6. BAILEY, A. E., Industrial oil and fat products, Interscience Publishers Inc., New York, 1951, p. 413.
7. MARKLEY, K. S., Fatty acids, Interscience Publischers, New York, 1960, p. 147.
8. SCHWITZER, K., Procedés continues dans l'industrie des corps gras, Ed. Paris, 1951, p. 252.
9. RALSTON, A. W., Fatty acids and their derivatives, J. Wiley N.Y., 1948, p. 189.
10. ROGER FANÇOIS, Les industries des corps gras, Paris, 1974.
11. CRESPO, F., SÖFW, **99**, 1973, p. 55.
12. KIRK, R. E., şi OTHMER, D. F., Encyclopedia of Chem. Techn., Interscience Encyclopedia, Inc., New York, 1951, vol. 6, p. 234.
13. LASCAREY, Fette und Seifen, **46**, 1939, p. 628.
14. CARRIGUS, J. R., Corps gras **4**, 1957, p. 365.
15. MILLS, W. K., CLAIN, MC., IEC, **41**, 1949, p. 1982.
16. TIUTIUMNIKOV, B., Tehnologia prelucrării grăsimilor, Ed. Tehnică Bucureşti, 1957.
17. * * * Ullman, Encyklopedia der technischen Chimie, Urban, Schwarzenberg, München — Berlin, 1956, vol. **7**, p. 581.
18. RONDEAU, R., Corps Gras, nr. 8—9, 1968, p. 529.
19. MODAK, S. N., KANE. J. K., JAOCS, **42**, nr. 5, 1965, p. 428.


▲ ▲ ▲

LAURENȚIU FILIPESCU
SIMONA BÂCLEA

# Cinetica nucleației sulfatului de calciu din soluții saline concentrate

D.C. 661.842.532

**The kinetics of calcium sulphate nucleation in concentrated calcium chloride and sodium chloride solutions show that at high supersaturations the homogeneons nucleation is the main mechanism of solid phase formation. At low supersaturations the kinetic curves show considerable deviations from the derived equations based on the clasical theories. These deviations were atributed to the presence of microscopic size solid impurities that act as heteronucleii.**

Precipitarea sulfatului de calciu din soluții saline concentrate pune o serie de probleme legate de formarea crustelor pe suprafețele de transfer, în majoritatea tehnologiilor care implică utilizarea unor astfel de soluții în procese de încălzire, răcire, absorbție, distilare, evaporare etc.

Studiile publicate pînă în prezent abordează cinetica procesului de nucleație și de creștere a cristalelor de sulfat de calciu din soluții conținînd numai sulfat de calciu și cantități reduse de clorură de sodiu provenită ca produs secundar în etapa de realizare a suprasaturației, prin reacția rapidă dintre clorura de calciu și sulfatul de sodiu [1—5].

În această lucrare studiul cineticii nucleației sulfatului de calciu este extins peste un domeniu mai larg de concentrații saline ale soluțiilor suprasaturate conținînd clorură de calciu și clorură de sodiu, într-un interval de temperatură cuprins între temperatura mediului ambiant și temperatura de fierbere a soluțiilor considerate.

## 1. Cinetica nucleației omogene

Cristalizarea sărurilor din soluții omogene este un proces care decurge în două etape: formarea germenilor de cristalizare (nuclee) și creșterea acestora în soluția suprasaturată. Ambele etape au loc simultan și sînt dependente de nivelul suprasaturației, forța motrice a întregului proces. Cu toate acestea, nucleația și creșterea cristalelor păstrează o relativă independență în special datorită sensibilității diferite a vitezelor celor două etape componente ale procesului global în raport cu suprasaturația.

Precipitarea sărurilor cu solubilitate redusă are loc la suprasaturații ridicate și în concordanță cu teoria, care prevede ordine cinetice ale vitezei de nucleație mai mari decît ale vitezei de creștere, întregul proces este controlat de etapa de nucleație. Ca urmare studiul cineticii nucleației poate evidenția nu numai condițiile de formare a unui precipitat cu calități prestabilite ci și mecanismul intim al procesului.

Teoriile nucleației omogene, dezvoltate de Volmer și Weber [6], Becker și Döring [7] și Turnbull și Fischer [8] constituie punctul de plecare al tuturor cercetărilor privind cinetica nucleației din soluții apoase. Conform acestor teorii viteza de nucleație poate fi scrisă sub forma:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 V^3}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \qquad (1)$$

în care:

$J$ este viteza de nucleație, număr nuclee$\cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$;
$A$ — factor preexponențial;
$\sigma$ — energia de suprafață, $J \cdot m^{-2}$;
$V$ — volumul moleculei, $m^3$;
$k$ — constanta lui Boltzmann, $1{,}38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$;
$T$ — temperatura, $\cdot K$;
$S$ — suprasaturația definită ca raportul $\frac{c}{c_0}$;
$c$ — concentrația reală în soluția suprasaturată, $mol.l^{-1}$;
$c_0$ — concentrația la echilibru, $mol \cdot l^{-1}$;
$\frac{16\pi}{3}$ — factor care ia în considerație forma sferică a nucleului.

Relația (1), deși nu permite calculul numeric al vitezei de nucleație datorită lipsei unor metode de estimare a factorului preexponențial și a energiei de suprafață, pune în evidență dependența puternică a vitezei de nucleație de mărimea $(\ln S)^2$ în termenul exponențial.

Viteza nucleației omogene nu poate fi măsurată experimental prin numărarea nucleelor produse în unitatea de timp, întrucît fenomenul este de multe ori mascat de nucleația eterogenă sau nucleația secundară. Din această cauză, viteza nucleației omogene este, în general, calculată prin metode indirecte.

Teoriile clasice ale nucleației omogene arată că în condiții ideale, presupunînd creșterea lentă a saturației către valoarea critică, nucleația omogenă se produce imediat ce se atinge starea de suprasaturație. Totuși, în cele mai multe cazuri există un interval de timp, bine definit, între momentul atin-

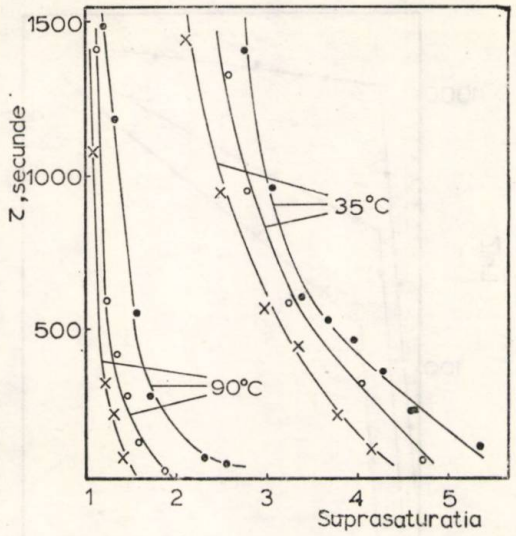



Fig. 1. Efectul suprasaturației asupra timpului de inducție la temperatura de 35 și 90°C în soluții conținînd clorură de calciu:
● — soluția 1; o — soluția 2; x — soluția 3.

gerii suprasaturației și momentul declanșării nucleației. Perioada de inducție este ușor de măsurat cu precizie apreciabilă și o serie de autori [9—11] au corelat viteza de nucleație cu mărimea acestui interval, astfel încît relația (1) poate fi rescrisă sub forma:

$$\frac{1}{\tau} \sim J \sim \exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \qquad (2)$$

De asemenea, o relație empirică propusă de Christiansen și Nielsen [12] corelează direct timpul de inducție, respectiv viteza de nucleație, de concentrația reală a solutului în soluția suprasaturată:

$$J \sim \frac{1}{\tau} = K c^{(p-1)} \qquad (3)$$

în care:

$K$ este constantă;

$c$ — concentrația reală a solutului în soluția suprasaturată, mol·l$^{-1}$;

$p$ — numărul de ioni în nucleul critic.

Relația (3) a fost verificată experimental pentru mai multe cazuri implicînd nucleația sărurilor cu solubilitatea redusă [4, 13, 14].

## 2. Partea experimentală

Experimentul a fost condus în condiții de laborator, utilizînd un aparat similar celui descris de Mullin și Osman [15]. Soluțiile inițiale conținînd clorură de calciu (100—150 g/l) și clorură de sodiu (50—75 g/l) au fost preparate din reactivi p.a. și filtrate înainte de a fi utilizate, îndepărtîndu-se astfel particulele solide mai mari de 20 μm.

Prin introducerea rapidă în probele de soluție (volumul probei 100 ml) a unor cantități cunoscute de soluție concentrată de sulfat de sodiu (160 g/l), s-au realizat suprasaturații ale sulfatului de calciu cuprinse între valorile 1 și 6.

Determinările au fost efectuate la 35°C, 90°C și la temperatura de fierbere a soluțiilor, cu compoziția variabilă.

Timpul de inducție a fost măsurat din momentul adăugării sulfatului de sodiu pînă în momentul apariției primelor cristale vizibile.

Probele au fost efectuate în condiții de agitare controlate, utilizînd un agitator tip turbină cu o viteză de rotație de 500 rot./min. La o suprasaturație constantă timpul de inducție variază funcție de turația agitatorului. Există o valoare critică a turației, ~400 rot/min, peste care timpul de inducție depinde numai de nivelul suprasaturației.

## 3. Rezultate experimentale

Determinările au avut drept scop stabilirea unor relații cantitative între timpul de inducție, suprasaturație și temperatură. Avînd în vedere condițiile de formare a crustelor de sulfat de calciu în tehnologiile de fabricare a sărurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, studiul a fost efectuat cu soluții saline conținînd clorură de calciu cu și fără adaosuri de clorură de sodiu. Compoziția soluțiilor utilizate

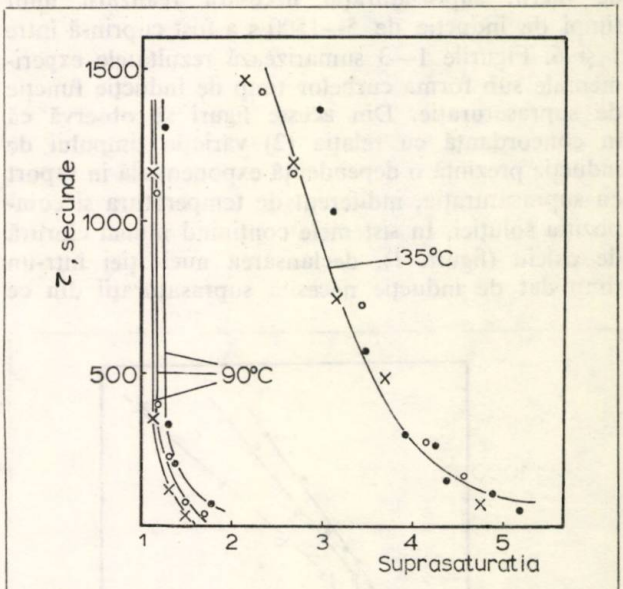



Fig. 2. Efectul suprasaturației asupra timpului de inducție la temperatura de 35 și 90°C în soluții conținînd clorură de calciu și clorură de sodiu:
● — soluția 4; o — soluția 5; x — soluția 6.

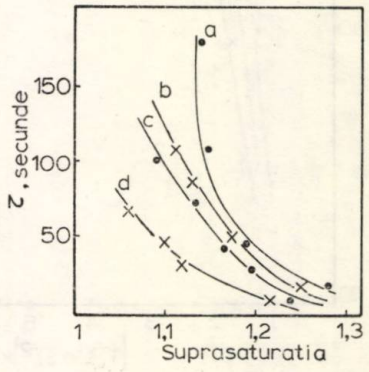



Fig. 3. Efectul suprasaturației asupra timpului de inducție la temperatura de fierbere a soluțiilor:
*a* — soluția 1; *b* — soluția 3; *c* — soluția 4; *d* — soluția 6.

**Tabelul 1**

COMPOZIȚIA SALINĂ A SOLUȚIILOR INIȚIALE

| Soluția | Compoziția, g/l | |
|---|---|---|
| | $CaCl_2$ | NaCl |
| 1 | 100 | — |
| 2 | 120 | — |
| 3 | 150 | — |
| 4 | 100 | 50 |
| 5 | 120 | 60 |
| 6 | 150 | 75 |

este prezentată în tabelul 1. Întrucît în soluțiile 4—6 raportul molar $CaCl_2/NaCl$ este constant, rezultatele experimentale pot evidenția evoluția sistemului și în cazul formării suprasaturației prin evaporarea parțială a apei.

La 35 și 90°C faza solidă precipitată a fost $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ și la temperatura de fierbere sulfatul de calciu a precipitat sub formă de semihidrat.

În funcție de compoziția soluției și de temperatura de lucru, suprasaturația necesară realizării unor timpi de inducție de 5—1500 s a fost cuprinsă între 1 și 6. Figurile 1—3 sumarizează rezultatele experimentale sub forma curbelor timp de inducție funcție de suprasaturație. Din aceste figuri se observă că în concordanță cu relația (2) variația timpului de inducție prezintă o dependență exponențială în raport cu suprasaturația, indiferent de temperatura și compoziția soluției. În sistemele conținînd numai clorură de calciu (figura 1), declanșarea nucleației într-un timp dat de inducție necesită suprasaturații din ce

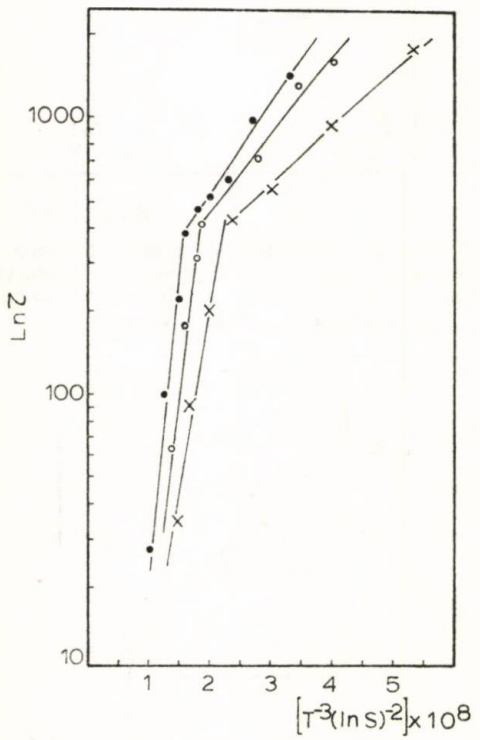



Fig. 4. ln $\tau$ funcție de mărimea $[T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ la temperatura de 35°C:
● — soluția 1; o — soluția 2; x — soluția 3.

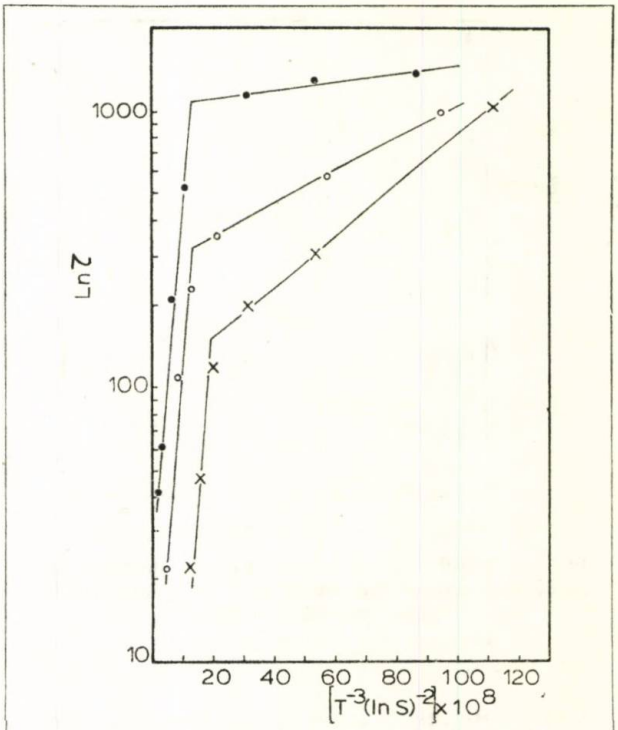



Fig. 5. ln $\tau$ funcție de mărimea $[T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ la temperatura de 90°C:
● — soluția 1; o — soluția 2; x — soluția 3.

în ce mai mici pe măsură ce concentrația în clorură de calciu crește. Influența concentrației saline a soluției mume este cu atît mai pronunțată cu cît concentrațiile reale ale sulfatului de calciu în soluția suprasaturată sînt mai mari. Ridicarea temperaturii îngustează puternic cîmpul zonei metastabile, coborînd de cîteva ori nivelul suprasaturației la care se produce nucleația spontană în intervalul timpilor de inducție studiat. De asemenea, rolul concentrației clorurii de calciu se diminuează, însă rămîne vizibil chiar și la temperatura de fierbere (figura 3).

Introducerea clorurii de sodiu în sistem nu modifică forma curbelor cinetice, însă le deplasează spre valori mai mici ale suprasaturației, îngustînd și mai mult cîmpul de metastabilitate. De asemenea, influența concentrației saline a soluției se reduce de la temperatura de fierbere la temperatura de 90°C și devine nesemnificativă la temperatura de 35°C (figura 2). Acest din urmă efect observat poate fi pus în legătură cu metastabilitatea sistemului cercetat la temperatură joasă.

## 4. Analiza rezultatelor experimentale

Conform teoriilor clasice, principalele variabile care determină viteza de nucleație sînt cuprinse în termenul exponențial al ecuației (2). Dintre acestea temperatura și suprasaturația dețin rolul esențial. Celelalte mărimi sînt în mod uzual considerate constante pentru un sistem particular dat. Factorul preexponențial nu este o funcție de temperatură și suprasaturație și deci relația între timpul de inducție, temperatură și suprasaturație poate fi scrisă sub forma

$$\ln \tau \sim [T^{-3}(\ln S)^{-2}] \qquad (4)$$

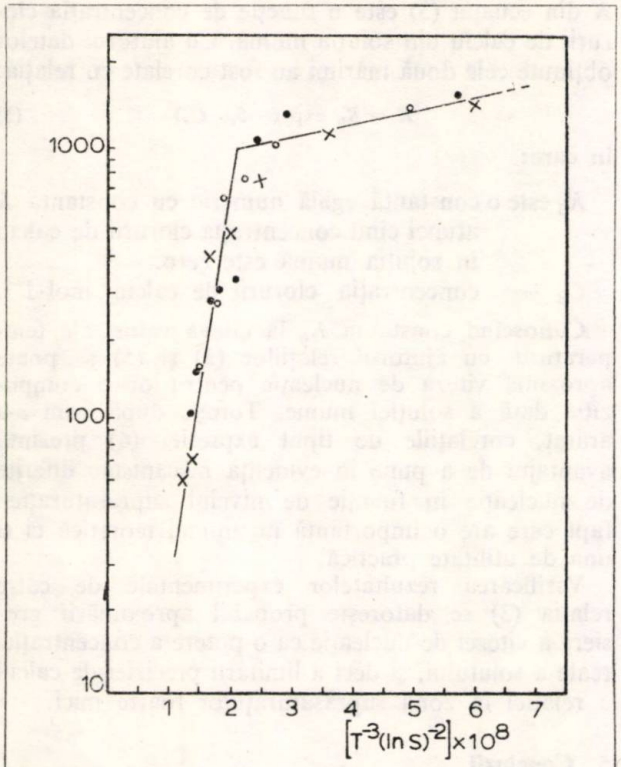



Fig. 6. ln $\tau$ funcţie de mărimea $[T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ la temperatura de 35°C:
● — soluţia 4; o — soluţia 5; x — soluţia 6.

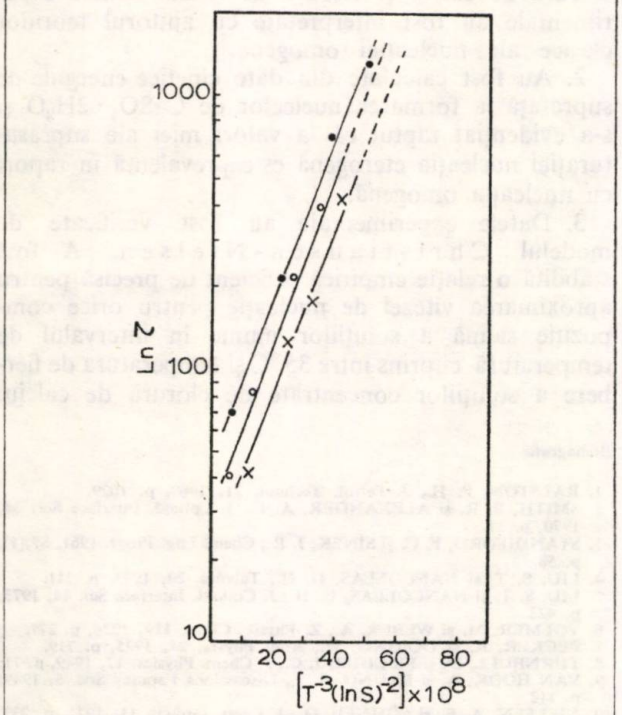



Fig. 7. ln $\tau$ funcţie de mărimea $[T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ la temperatura de 90°C:
● soluţia 4; o — soluţia 5; x — soluţia 6.

Reprezentînd grafic ln $\tau$ funcţie de mărimea $[T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ au fost obţinute diagramele din figurile 4—8. Este uşor de remarcat că în toate cazurile studiate, rezultatele experimentale concordă numai parţial cu teoriile clasice ale nucleaţiei omogene. Contrar aşteptărilor, pentru acelaşi sistem curbele cinetice nu se suprapun la valori ale temperaturii la care precipită aceeaşi fază solidă (figurile 4 şi 5 şi respectiv 6 şi 7). Mai mult, relaţia între ln $\tau$ şi mărimea $[T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ nu este liniară pe tot intervalul de suprasaturaţii analizat.

Abaterile de la teorie pot fi explicate luînd în consideraţie două fenomene neglijate într-o primă interpretare a rezultatelor în concordanţă cu ecuaţia (2). În primul rînd, în relaţia (2), energia de suprafaţă $\sigma$ este dependentă de temperatură şi întrucît această mărime apare la puterea treia, mici variaţii ale valorii ei pot provoca devieri de ordinul de mărime al celor observate experimental. În al doilea rînd, un alt tip de nucleaţie (eterogenă sau secundară) poate însoţi nucleaţia omogenă într-un anume interval de suprasaturaţie.

Energia de suprafaţă a solidului nu poate fi măsurată direct însă valorile ei pentru $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ la temperatura de 35 şi 90°C au fost calculate din panta dreptelor trasate în zona suprasaturaţiilor ridicate în figurile 4—7. Deoarece pantele dreptelor sînt apropiate, diferenţierea valorilor energiei de suprafaţă funcţie de compoziţia salină a soluţiilor este nesemnificativă.

În literatura de specialitate au fost raportate valori ale energiei de suprafaţă cuprinse între $10^{-3}$ şi $10^2$ $J \cdot m^{-2}$. Datele din tabelul 2 par a fi în concordanţă ca valoare şi variaţie cu temperatura cu energiile de suprafaţă determinate de Felbinger şi Neels [11] pentru bicarbonatul de sodiu. Kirkova şi Djarova raportează energii de suprafaţă de ordinul $10—40 \cdot 10^{-3}$ $J \cdot m^{-3}$ pentru oxalatul de zinc care la 25°C şi $p$H = 2 are o solubilitate

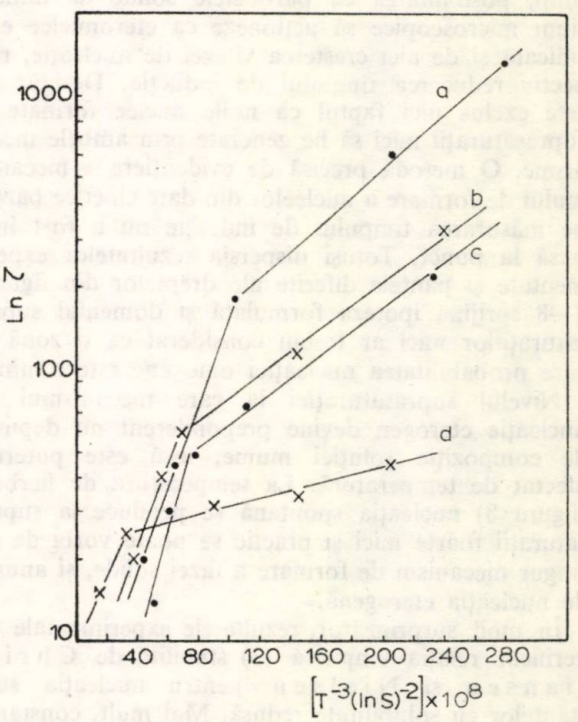



Fig. 8. ln $\tau$ funcţie de mărimea $[T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ la temperatura de fierbere:
*a* — soluţia 1; *b* — soluţia 3; *c* — soluţia 4; *d* — soluţia 6.

**Tabelul 2**

ENERGIA DE SUPRAFAȚĂ A $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $J.m^{-2}$

| Soluția / Temperatura, °C | 35 | 90 |
|---|---|---|
| 1+2+3 | $75 \times 10^{-3}$ | $33 \times 10^{-3}$ |
| 4+5+6 | $71 \times 10^{-3}$ | $19 \times 10^{-3}$ |

apropiată de a sulfatului de calciu dihidrat. Comparativ cu energiile de suprafață determinate de Mack și Dundon [16, 17] din date de suprasolubilitate, valorile obținute sînt de 5—10 ori mai mici. Diferența nu prezintă o importanță majoră, întrucît măsurătorile au fost efectuate în condiții statice și la nivele diferite ale suprasaturației, unde semnificativă este doar încadrarea în interiorul aceluiași ordin de mărime.

Figurile 4—8 prezintă în mod clar, fără excepție, schimbări de direcție ale dreptelor $\ln \tau - [T^{-3}(\ln S)^{-2}]$ la valori mici ale suprasaturației. Această deviere de la prevederile teoriei nu se datorește dificultăților de măsurare a timpului de inducție sau a măsurării suprasaturației la valori apropiate de 1. Dimpotrivă cu cît timpul de inducție este mai mare cu atît precizia măsurătorilor crește. O posibilă explicație este formarea nucleelor printr-un mecanism diferit. Impuritățile insolubile, particulele fine provenite fie din substanța dizolvată, fie din apa distilată nu pot fi îndepărtate complet din soluții prin simplă filtrare. Astfel în soluții ușor suprasaturate în care nucleația omogenă nu se produce într-un interval scurt de timp, posibilitatea ca particulele solide de dimensiuni microscopice să acționeze ca eteronuclee este ridicată și de aici creșterea vitezei de nucleație, respectiv reducerea timpului de inducție. Desigur nu este exclus nici faptul că noile nuclee formate la suprasaturații mici să fie generate prin ambele mecanisme. O metodă precisă de evidențiere a mecanismului de formare a nucleelor din date cinetice bazate pe măsurarea timpului de inducție nu a fost încă pusă la punct. Totuși dispersia rezultatelor experimentate și pantele diferite ale dreptelor din figurile 4—8 sprijină ipoteza formulată și domeniul suprasaturațiilor mici ar trebui considerat ca o zonă în care probabilitatea nucleației omogene este minimă.

Nivelul suprasaturației la care mecanismul de nucleație eterogen devine preponderent nu depinde de compoziția soluției mume, însă este puternic afectat de temperatură. La temperatura de fierbere (figura 8) nucleația spontană se produce la suprasaturații foarte mici și practic se poate vorbi de un singur mecanism de formare a fazei solide, și anume de nucleația eterogenă.

În mod surprinzător, rezultatele experimentale au verificat relația empirică (3) stabilită de Christiansen și Nielsen pentru nucleația substanțelor cu solubilitate redusă. Mai mult, constanta $K$ din ecuația (3) este o funcție de concentrația clorurii de calciu din soluția mumă. Cu ajutorul datelor obținute cele două mărimi au fost corelate cu relația:

$$K = K_0 \exp(-5{,}6\, C_s) \qquad (5)$$

în care:

$K_0$ este o constantă egală numeric cu constanta $K$ atunci cînd concentrația clorurii de calciu în soluția mumă este zero.

$C_s$ — concentrația clorurii de calciu, $mol \cdot l^{-1}$.

Cunoscînd constanta $K_0$ la cîteva valori ale temperaturii, cu ajutorul relațiilor (3) și (5) se poate aproxima viteza de nucleație pentru orice compoziție dată a soluției mume. Totuși, după cum s-a arătat, corelațiile de tipul expresiei (4) prezintă avantajul de a pune în evidență mecanisme diferite de nucleație în funcție de nivelul suprasaturației, fapt care are o importanță nu numai teoretică ci și una de utilitate practică.

Verificarea rezultatelor experimentale de către relația (3) se datorește probabil aproximării grosiere a vitezei de nucleație ca o putere a concentrației reale a solutului, și deci a limitării preciziei de calcul a relației în zona suprasaturațiilor foarte mici.

## 5. Concluzii

1. A fost studiat procesul de nucleație a sulfatului de calciu din soluții saline concentrate conținînd clorură de calciu și clorură de sodiu. Datele experimentale au fost interpretate cu ajutorul teoriilor clasice ale nucleației omogene.

2. Au fost calculate din date cinetice energiile de suprafață la formarea nucleelor de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ și s-a evidențiat faptul că la valori mici ale suprasaturației nucleația eterogenă este prevalentă în raport cu nucleația omogenă.

3. Datele experimentale au fost verificate de modelul Christiansen-Nielsen. A fost stabilită o relație empirică suficient de precisă pentru aproximarea vitezei de nucleație pentru orice compoziție salină a soluțiilor mume în intervalul de temperatură cuprins între 35 °C și temperatura de fierbere a soluțiilor concentrate de clorură de calciu.

**Bibliografie**


1. RALSTON, P. H., J. Petrol. Technol. **21**, 1969, p. 1029.
2. SMITH, B. R. și ALEXANDER, A. E., J. Colloid. Interface Sci. **34**, 1970, p. 81.
3. STANDIFORD, F. C. și SINEK, J. R., Chem. Eng. Progr. 1961, 57,(1), p. 58.
4. LIU, S. T. și NANCOLLAS, G. H., Talanta, **20**, 1973, p. 211.
5. LIU, S. T. și NANCOLLAS, G. H., J. Colloid. Interface Sci. **44**, 1973, p. 422
6. VOLMER, M. și WEBER, A., Z. Physik. Chem. **119**, 1926, p. 277.
7. BECKER, R. și DÖRING, W., Ann. Physik, **24**, 1935, p. 719.
8. TURNBULL, D. și FISCHER, J. C., J. Chem. Physics, **17**, 1949, p. 71.
9. VAN HOOK, A. și BRUNO, A. J., Discussions Faraday Soc. **5**, 1949, p. 112.
10. NIELSEN, A. E. și SÖHNEL, O., J. Cryst. Growth **11**, 1971, p. 233.
11. FELBINGER, A. și NEELȘ, H., Krist. Tech. **1**, 1966, p. 136.
12. CHRISTIANSEN, J. A. și NIELSEN, A. E., Acta Chim. Scand. **8**, 1954, p. 909.
13. CHRISTIANSEN, J. A. și NIELSEN, A. E., Acta Chim. Scand. **8**, 1954, p. 1665.
14. NIELSEN, A. E., Krist. Tech. **4**, 1969, p. 17.
15. MULLIN, J. W. și OSMAN, M. M., Krist. Tech. **8**, 1973, p. 471.
16. DUNDON, M. L. și MACK, E., J. Am. Chem. Soc. **45**, 1923, p. 2479.
17. DUNDON, M. L., J. Am. Chem. Soc. **45**, 1923, p. 2658.


* * *

AURA TUDOR
VICTORIA DOMOCOŞ
FLORIN BUNUŞ
NICULINA BOLD

# Cinetica şi mecanismul reacţiei U(VI) cu Fe(II) în mediu de acid fosforic

D.C. 546.791:546.722:541.124

**The experimental data revealed the influence of $H_3PO_4$ and Fe II concentrations on the reaction between U VI and Fe II rate. The reaction depends very much on the temperature. A first order dependance was determined with regard to U VI and only partial first order for Fe II due to the influence of Fe III resulted during the process. The reduction reaction U VI + Fe II is second order within the studied range. On the basis of the experimental evidence a succesive reduction reaction mechanism was predicted and the role of the activition energy measured in this process was given. The electron exchange occurs via $H_2PO_4^-$ bridge transfer.**

Oxidarea U (IV) la forma U (VI) din mediul sulfuric se face rapid cu ajutorul Fe (III). Această reacţie joacă un rol important [1, 2] în tehnologia uraniului. De asemenea, reacţia are loc şi în alte medii. Pe de altă parte, reducerea U (VI) la U (IV) de către Fe (II) are loc numai în mediu de acid fosforic, datorită faptului că Fe (III) este complexat, şi de aici o inversare a potenţialelor redox. Reacţia de reducere amintită prezintă importanţă tehnologică, dar cu toate acestea datele din literatură sînt destul de sărace. Un studiu al lui Baes este incomplet, iar rezultatele obţinute sînt în discordanţă cu cele prezente. Canning şi Dixon [4] studiază procesul amintit în mediu de 6 M $H_3PO_4$. Bunuş ş.a. aplică această comportare [5, 6] în scopuri analitice.

În acest studiu s-a căutat să se completeze lacunele din literatură privind reducerea U (VI) de către Fe (II) în mediu fosforic. Astfel, s-a urmărit rolul concentraţiei acidului fosforic, al Fe (II), precum şi al temperaturii asupra vitezei de reacţie. Ca urmare a determinărilor efectuate s-a căutat să se elucideze mecanismul de reacţie pornind de la cinetica procesului.

## Partea experimentală

*Reactivi*

Reactivii folosiţi în lucrările experimentale au fost de puritate analitică; s-a lucrat deci cu soluţii ideale, de exemplu: $H_3PO_4$, $UO_2(NO_3)_26H_2O$, Fe metalic (pulbere), $KMnO_4$ etc.

*Metoda de lucru*

Iniţial se prepară o soluţie de azotat de uranil în acid fosforic. Pentru a nu introduce însă $NO_3^-$, impuritate care ar putea afecta mersul reacţiei, azotatul de uranil se calcinează pînă nu se mai degajă $NO_2$, adică se aduce la forma $UO_3$, cînd se dizolvă în $H_3PO_4$ şi se mai fierbe cîteva minute. Fe se dizolvă la cald în $H_3PO_4$. Soluţii fosforice separate, de U (VI) şi Fe (II), cu conţinuturi riguros cunoscute şi cu aceeaşi concentraţie în $H_3PO_4$, prealabil termostate la temperatura dorită, se amestecă, se introduc în celula de măsurare, care de asemenea este termostatată, şi se urmăreşte prezenţa U (IV) în timp. Măsurătorile pentru U (IV) se fac cu un spectrofotocolorimetru Zeiss-Jena SPECORD UV VIS sau PYE UNICAM SP 500/2. Spectrul U (IV) se urmăreşte în domeniul 625 şi 666 nm.

Soluţiile de Fe (II) se determină prin titrare cu $KMnO_4$.

Soluţiile fosforice de U (VI) se determină după o metodă spectrofotocolorimetrică pusă la punct în laborator [6], pornind de la complexul colorat $UO_2^{++}$ — arsenazo III, sau în prezenţa Fe (II) şi Fe (III), complexul U (IV) — arsenazo III.

În ultima variantă se face o reducere prealabilă completă a Fe (III) cu Zn şi acid ascorbic. În ambele variante se folosesc curbe de calibrare în care legea Lambert-Beer este respectată. În altă alternativă folosită mai frecvent la determinarea uraniului în prezenţa Fe (II) — mediu fosforic —, se porneşte de la soluţii-etalon conţinînd cantităţi cunoscute de U (VI), care este apoi redus complet de Fe (II). În acest caz, U (IV) în mediu fosforic dă o coloraţie verde, care se poate măsura la spectrofotocolorimetru, în domeniul amintit, şi se poate trasa o curbă de etalonare (dreaptă în domeniul de lucru). În toate cazurile, fie că se lucrează cu soluţii de arsenazo III (mediu acid acetic — acetat de sodiu), fie direct pe complexul U (IV) — acid fosforic, curba de etalonare va fi riguros trasată la aceeaşi aciditate în $H_3PO_4$ ca şi probele de analizat. Pînă acum s-au descris metodele analitice utilizate. În continuare trebuie arătat că procesul de reducere a U (VI) de către Fe (II) în mediu fosforic este urmărit la spectrofotocolorimetru. În procesul reducerii U (VI), pentru a evita eventuala interferenţă cu Fe (II), se lucrează cu un aparat cu fascicul dublu, iar spectrul este trasat faţă de o soluţie de referinţă în care se află toţi componenţii prezenţi la aceeaşi concentraţie, cu excepţia uraniului. Măsurători suplimentare au arătat că Fe (III) nu contribuie la spectrul uraniului.

Metoda analitică privind determinarea directă a U (IV) a fost verificată după un procedeu pus la punct de Bunuş ş.a. [6] bazat pe principiul diluţiei izotopice asociat cu spectrometria de masă. În această alternativă se foloseşte ca trasor $^{235}U$ puternic îmbogăţit 693,436%), introdus în soluţia de U + Fe (II). După o oră se introduce HF, care va precipita tetrafluorura de uraniu. În procedeul ales precipitarea completă nu este necesară dar se are în vedere ca schimbul

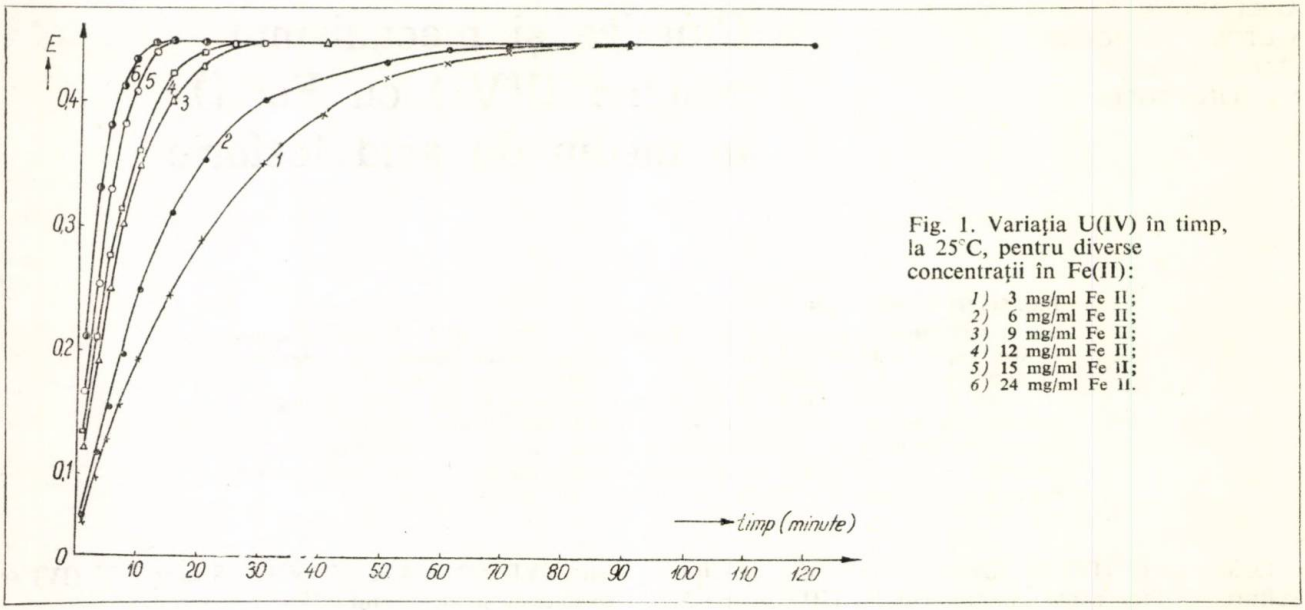



Fig. 1. Variația U(IV) în timp, la 25°C, pentru diverse concentrații în Fe(II):
1) 3 mg/ml Fe II;
2) 6 mg/ml Fe II;
3) 9 mg/ml Fe II;
4) 12 mg/ml Fe II;
5) 15 mg/ml Fe II;
6) 24 mg/ml Fe II.

izotopic să fie complet. Tetrafluorura de uraniu se dizolvă în $HNO_3$, iar noul raport al maselor $^{235}U/^{238}U$ determinat la spectrometrul de masă, prin intermediul concentrației inițiale a trasorului, permite stabilirea concentrației uraniului.

**Rezultatele obținute**

Studiul reducerii U (VI) cu Fe (II) s-a efectuat la trei concentrații în $H_3PO_4$ și la temperaturi de 25, 35, 45, 60°C, variindu-se concentrația Fe (II). Pentru o temperatură dată, 25°C și concentrația $H_3PO_4$ 4M, se indică în figura 1 dependența concentrației U (IV) în funcție de timp la diverse concentrații ale Fe (II). Figura 1 este trasată cu ajutorul spectrului obținut pentru o temperatură, o concentrație a Fe (II) și a $H_3PO_4$ fixe (fig. 2).

Din figura 2 se observă scăderea treptată a concentrației U (VI) odată cu creșterea aceleia datorită U (IV). Timpul la care procesul reducerii este terminat este dat în tabelul 1.

**Tabelul 1**

TIMPUL ÎN MINUTE NECESAR REDUCERII COMPLETE A U (VI)

| Fe(II), g/l | 4 M $H_3PO_4$ | | | 6 M $H_3PO_4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 25°C | 35°C | 45°C | 25°C | 35°C | 45°C |
| 3 | 90 | 75 | 20 | 30 | 10 | 6 |
| 5 | 60 | 15 | 7 | 15 | 5 | 2 |
| 9 | 30 | 12 | 5 | 5 | 2 | 1 |
| 12 | 25 | 10 | 3 | 2 | 1 | 0,3 |
| 15 | 15 | 7 | 2 | 1 | | |
| 27 | 12 | 3 | | foarte rapid | | |

Pe baza rezultatelor din diagramele de tip din figurile 1 și 2 se pot deduce altele, despre care se va trata în continuare și care permit calcule cinetice Paralel cu studiul spectrofotocolorimetric, s-a urmărit dependența potențialelor redox de concentrația Fe (II) (unde Fe (II / Fe (III) este constant) și a $H_3PO_4$. Măsurătorile s-au efectuat cu aparatură clasică (electrod calomel-platină). Rezultatele sînt date în tabelul 2. Introducerea U (VI) în sistemul descris

**Tabelul 2**

VARIAȚIA POTENȚIALELOR REDOX (mV) LA 25°C, PENTRU CONCENTRAȚII DIFERITE DE $H_3PO_4$ ȘI Fe(II). Fe(II)/Fe(III) INIȚIAL CONSTANT. REFERINȚĂ, ELECTRODUL DE HIDROGEN (CALOMEL-PLATIN)

| Fe(II), g/l | 4 M $H_3PO_4$, mV | 6 M $H_3PO_4$, mV |
|---|---|---|
| 0 | 455 | 305 |
| 0,5 | 205 | 105 |
| 1,0 | 185 | 95 |
| 5,0 | 155 | 85 |
| 15,0 | 115 | 85 |

**Tabelul 3**

CONSTANTELE DE VITEZĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI CONCENTRAȚIE. REACȚIA DE ORDINUL II

| T,°C | $k$, moli$^{-1}$ · min$^{-1}$ | |
|---|---|---|
| | 4 M $H_3PO_4$ | 6 M $H_3PO_4$ |
| 25 | 0,426 | 3,29 |
| 35 | 1,119 | 7,25 |
| 45 | 2,735 | 10,92 |

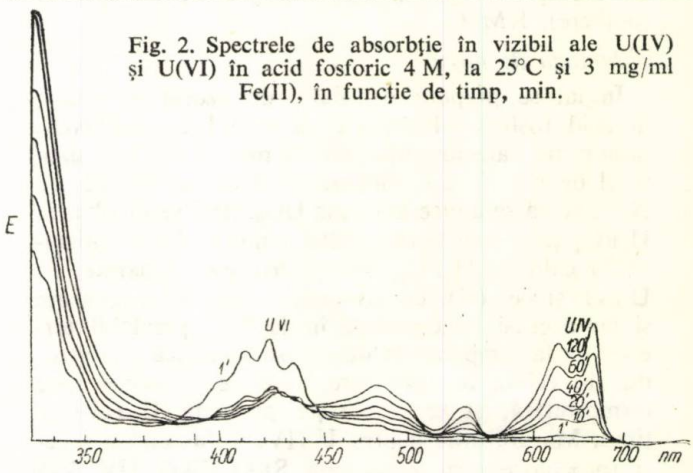



Fig. 2. Spectrele de absorbție în vizibil ale U(IV) și U(VI) în acid fosforic 4 M, la 25°C și 3 mg/ml Fe(II), în funcție de timp, min.

de tabelul 2 nu afectează practic valorile potențialelor măsurate în mV.

## Discuții

Urmărind figura 1 se remarcă imediat că la temperatura și concentrația $H_3PO_4$ constante, timpul în care reducerea U (VI) este completă depinde puternic de concentrația Fe (II), fiind deci în concordanță cu micșorarea potențialelor redox, (tabelul 2). În tabelul 1 apare rolul evident al temperaturii și al concentrației $H_3PO_4$. Viteza de reacție crește apreciabil cu creșterea ambilor parametri, fapt confirmat de datele din tabelul 2 unde se vede o scădere netă a potențialului redox, trecînd de la 4 la 6M, deci o creștere a capacității reducătoare a mediului.

Datele din tabelul 1 arată că procesul reducerii este mult favorizat de temperatură, deoarece timpul în care reacția este completă scade mult. Astfel, la temperaturi de peste 45°C, reacția este foarte rapidă.

În concluzie, viteza de reducere a U (VI) de către Fe (II) crește cu concentrația $H_3PO_4$, cu Fe (II) și cu temperatura. Dacă se lucrează cu o soluție 6M $H_3PO_4$, reducerea a 3 mg/ml U se face în 0,3 min la 45°C și cu o concentrație de Fe (II) de 12 mg/ml. Procesul decurge deci foarte rapid. Pentru alte concentrații de U (VI) trebuie să se țină seama de raportul amintit, adică de excesul de Fe (II).

Diagramele tip din figura 1 permit să se tragă concluzii prețioase asupra cineticii procesului reducerii și a mecanismului ei.

Determinările analitice privind molaritatea procesului stabilesc clar că reducerea are loc după reacția:

$$U\ (VI) + 2Fe\ (II) \rightarrow U\ (IV) + 2Fe\ (III) \qquad (1)$$

Procesul nu este totuși atît de simplu, deoarece el ar putea avea loc în două etape. Astfel, U (VI) ar putea fi redus la U (V), care se știe că există ca atare, dar care trece rapid în U (VI) și U (IV).

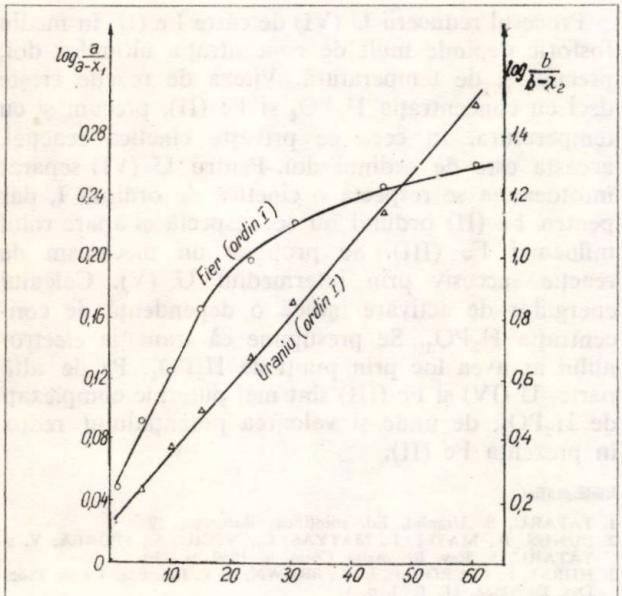



Fig. 3. Cinetica reacției de ordinul I pentru fiecare componentă.

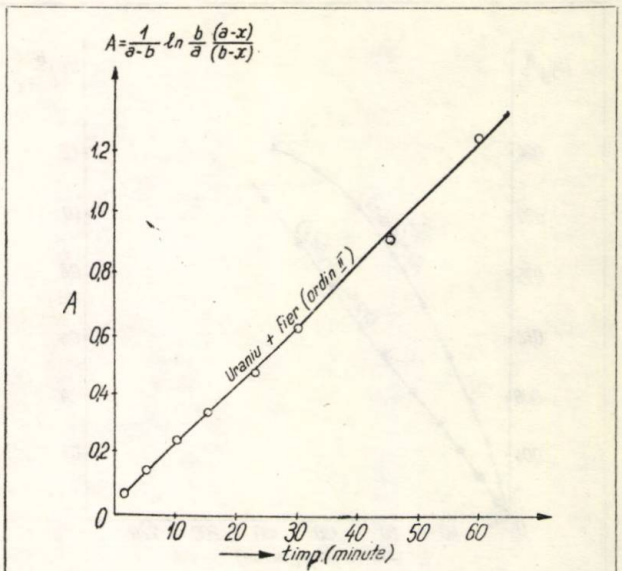



Fig. 4. Cinetica reacției de ordinul II pentru U(VI) + Fe(II).

Ar putea exista și alte variante cu formarea unui complex activat de viață foarte scurtă, care ar include U (V). Fe (III) (binuclear), care apoi s-ar descompune cu disproporționarea U (V). Pe de altă parte, acidul fosforic complexează puternic Fe (III) și chiar U (IV). În cele ce urmează se va trata despre mecanismul care ar avea loc.

Viteza de reacție poate fi pusă sub forma:

$$V = kU\ (VI)^m \cdot Fe\ (II)^n \qquad (2)$$

unde $k$ este constanta de viteză. Din ecuația (1) $m = 1$ și $n = 2$. Pe baza rezultatelor experimentale privind cinetica procesului de reducere a U (VI) în mediu fosforic de către Fe (II), s-a stabilit că atît pentru U (VI), cît și pentru Fe (II), luate separat, se respectă legea (cinetica unei reacții de ordinul I):

$$-\ln C = kt \qquad (3)$$

așa cum apare în figura 3.

Reacția dintre U (VI) și Fe (II) respectă o cinetică de ordinul II.

$$(a-b)kt = \ln \frac{b}{a} \frac{(a-x)}{(b-x)} \qquad (4)$$

În ecuațiile (3) și (4) se notează cu $C$ concentrația unei componente luate în studiu, cu $a$ și $b$ — concentrațiile inițiale ale reactanților. La timpul $t$ au reacționat $x$ moli/l de U (VI) și Fe (II) formînd $x$ moli/l de Fe (III) și U (IV).

Datele experimentale pentru reacția de ordinul II apar în figura 4.

În cazul U (VI) luat separat, dependența liniară confirmă ordinul I, dar pentru Fe (II) această dependență nu este liniară în întreg domeniul, deoarece Fe (III) rezultat afectează procesul. Pe de altă parte, $k$ din reacția dintre cele două componente diferă în toate variantele. Foarte probabil este vorba de reacții succesive care decurg rapid. Astfel, se pro-

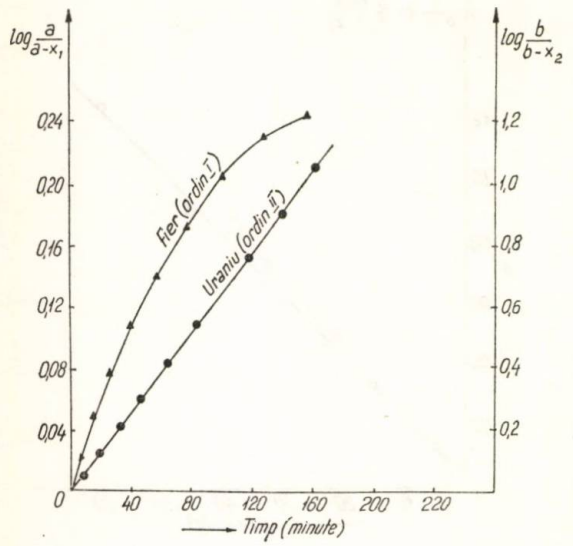



Fig. 5. Cinetica reacției în prezența Fe(III) inițial introdus.

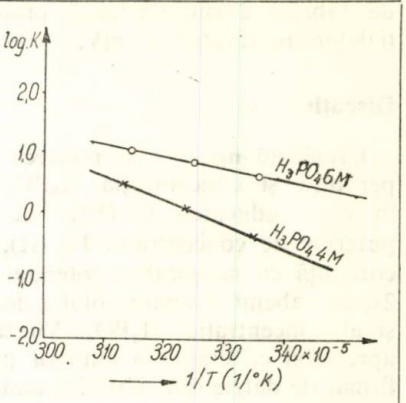



Fig. 6. Determinarea energiei de activare a procesului.

pune un mecanism de reducere trecînd prin două stadii cu formare de U (V) după schema:

$$F\ (II) + U\ (VI) \rightarrow Fe\ (III) + U\ (V) \qquad (5)$$

$$Fe\ (II) + U\ (V) \rightarrow Fe\ (III) + U\ (IV) \qquad (6)$$

Într-o reacție separată în care s-a adăugat Fe (III) de la început, se constată o încetinire a vitezei de reacție. Prezența U (IV) nu afectează reacția. Acest lucru este confirmat de constantele de viteză. Așadar, procesul global se compune din două reacții monoelectronice descrise de (5) și (6).

Se știe că transferul electronic se poate face prin suprapunerea orbitalilor, prin sfera exterioară de solvatare (sau ligand) sau prin punte. Asupra acestui punct se va reveni.

Constantele de viteză ale reacției U (VI) + Fe (II) depind de concentrația $H_3PO_4$ și de temperatură. În tabelul 2 se dau cîteva exemple rezultate pentru $a = 0{,}055M$ Fe (II) și $b = 0{,}0126$ M $UO_2^{++}$.

Dependența lui $k$ de temperatură permite calculul energiei de activare a procesului după relația clasică a lui Arhenius. O reprezentare grafică a lui $\ln k$ în funcție de $1/T$ permite calculul lui $\Delta H/R$, unde $\Delta H$ este energia de activare care pentru $\log k = f(1/T)$ panta va fi $-\Delta H/2{,}3R$. Acest lucru se vede în figura 6 pentru cele două concentrații de $H_3PO_4$. Energia de activare a procesului este de 18,4 kcal/mol în cazul concentrației 4M $H_3PO_4$ și de 8,3 kcal/mol pentru 6M $H_3PO_4$. Energia de activare este mai redusă la o concentrație mărită în $H_3PO_4$. Așadar, cu cît energia de activare este mai mică, cu atît viteza reacției este mai mare.

Principiul Franck-Condon pornește de la faptul că tranziția electronului are loc mai rapid decît vibrația atomilor, deci practic structura combinației nu se schimbă în timpul procesului. Dar ca transferul electronului să aibă loc rapid, este necesar ca cele două configurații oxidant-reducător să fie asemănătoare. În cazul cînd cele două structuri diferă, este necesar un plus de energie de activare pentru a reorganiza structurile și, deci, procesul este încetinit.

În cazul de față structurile diferă între Fe (II) și Fe (III), ultimul fiind puternic legat de ligand ($H_2PO_4^-$), fapt justificat și de energia de activare destul de ridicată. Transferul electronului poate fi afectat serios de anionul prezent, $H_2PO_4^-$, care poate juca un rol catalitic sau poate contribui la procesul de transfer al electronului prin punte. Rolul concentrației anionului este evident și important, deci mai ușor s-ar înclina pentru un transfer prin punte.

Potențialele redox indică o dependență accentuată atît de concentrația Fe (II), fapt ușor de presupus, cît mai ales, de concentrația $H_3PO_4$.

Revenind la reacția (1), care în condițiile studiate spectrofotocolorimetric și volumetric indică o trecere completă spre dreapta, cu formare de U (IV) și Fe (III), este ușor de presupus că $H_3PO_4$ complexează mai puternic ionii $Fe^{3+}$ și $U^{4+}$, de unde și valorile respective ale potențialelor redox. Ca urmare a acestei comportări prezența Fe (II) face ca mediul să fie reducător pentru U (VI).

Acesta din urmă nu alterează semnificativ potențialul redox prin schimbări ale tăriei ionice sau prin unele mici variații în concentrația $H_3PO_4$ necomplexat.

## Concluzii

Procesul reducerii U (VI) de către Fe (II) în mediu fosforic depinde mult de concentrația ultimilor doi, precum și de temperatură. Viteza de reacție crește deci cu concentrația $H_3PO_4$ și Fe (II), precum și cu temperatura. În ceea ce privește cinetica reacției, aceasta este de ordinul doi. Pentru U (VI) separat întotdeauna se respectă o cinetică de ordinul I, dar pentru Fe (II) ordinul nu se respectă și apare rolul influenței Fe (III). Se propune un mecanism de reacție succesiv prin intermediul U (V). Calculul energiilor de activare indică o dependență de concentrația $H_3PO_4$. Se presupune că tranziția electronului ar avea loc prin punți de $H_2PO_4^-$. Pe de altă parte, U (IV) și Fe (III) sînt mai puternic complexați de $H_2PO_4^-$, de unde și valoarea potențialului redox în prezența Fe (II).


**Bibliografie**

1. TĂTARU, S. Uraniul, Ed. științifică, București, 1968.
2. BUNUȘ, F., MATEI, I., MATYAS, C., NECIU, S., SPOREA, V. și TĂTARU, S. Rev. Roumaine Chim. 6, 1969, p. 729.
3. HURST, F. J., CROUSE, D. J., BROWN, K. P. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develope, 11, 1972, p. 1.
4. CANNING, R. G. și DIXON, P., Anal. Chem., 27, 1955, p. 877.
5. BUNUȘ, F. Talanta, 24, 1977, p. 117.
6. BUNUȘ, F., DOMOCOȘ, V., BULĂCEANU, R., DUMITRESCU, P. și POPESCU, G. J. Radioanal. Chemistry, 33, 1976, p. 251.

TUDOR OSTROVEANU
CRISTIAN BUCUR

# Modificări aduse metodei Chao-Seader pentru calculul constantelor de echilibru

D.C. 541.123

**The Chao-Seader method for the calculus of liquidvapour equilibrium constants is presented with modifications operated by the authors of this paper: the state equation used to calculate the vapour phase fugicity coefficients was the virial equation, in which the virial secondary coefficient was calculated using the correlations given by Tsonopoulos C.; the molar volume of the saturated liquid was calculated using the Rackett type equation and the solubility parameters were considered to be dependent on the temperature variations. Two hydrocarbon binary systems from the literature are presented, and the literature results are compared with those obtained by the method described above, the errors on the vapour phase molar ratio were of about 2% (average of absolute values) The necessary data for the calculus are: the critical parametrers, the vapour tensions curve and a molar volume at saturation of the liquid at a certain temperature.**

În industria de prelucrare a ţiţeiului şi în petrochimie echipamentul de separare ocupă un volum foarte mare şi, de aceea, pentru a-l face economic şi eficient, dimensionarea lui trebuie făcută cu maximum de precizie.

Obţinerea experimentală a datelor de echilibru lichid — vapori necesare proiectării coloanelor de separare necesită un timp îndelungat şi o aparatură complexă, motiv pentru care se caută estimarea acestora din constante fizice ale componenţilor puri.

Una dintre metodele cele mai sigure pentru determinarea constantelor de echilibru, care consideră amestecul de substanţe ca fiind neideal, este metoda Chao-Seader [1]. În această lucrare se prezintă metoda Chao-Seader cu modificările aduse de autori pentru calculul constantelor de echilibru lichid — vapori, acestea reprezentînd datele fundamentale pentru proiectarea echipamentului de separare prin fracţionare şi distilare. Cu această metodă sînt eliminate aproape în întregime experimentările de laborator şi pilot.

## Relaţii de calcul

Constantele de echilibru lichid — vapori se exprimă ca raport al fracţiei molare în faza de vapori şi în cea lichidă:

$$K_i = y_i/x_i \tag{1}$$

Abaterea faţă de amestecul ideal a fazei de vapori se ia în considerare prin înlocuirea presiunii parţiale a componentului în amestec cu fugacitatea lui:

$$f_i^v = P y_i \varphi_i \tag{2}$$

Importanţa coeficientului de fugacitate $\varphi_i$ se reflectă în cazul amestecurilor neideale prin erori de calcul asupra fracţiei molare în faza de vapori $y_i$ de pînă la 10% din valoarea reală. Coeficientul de fugacitate $\varphi_i$ al unui component în faza de vapori se obţine prin integrarea ecuaţiei Gibbs-Duhem de la starea de referinţă pînă la presiunea din sistem:

$$\ln \varphi_i = 1/RT \int_0^P ((\mathrm{d}V_M/\mathrm{d}N_i)_{T,\,P,\,N_j} - RT/P)\,\mathrm{d}P \tag{3}$$

Calculul coeficientului de fugacitate presupune adoptarea unei ecuaţii de stare care să descrie comportarea neideală a fazei de vapori. S-a folosit ca ecuaţie de stare ecuaţia de virial trunchiată la termenul de ordinul doi, alegere justificată de precizia suficient de bună şi de faptul că este explicită în volumul molar şi totodată singura ecuaţie de stare cu justificare teoretică:

$$PV_M/RT = 1 + B_M/V_M \tag{4}$$

Coeficientul secund de virial al amestecului are expresia următoare:

$$B_M = \Sigma_i \Sigma_j B_{ij}\, y_i\, y_j \tag{5}$$

Prin integrarea ecuaţiei (3), utilizînd ecuaţiile (4) şi (5) se obţine:

$$\ln \varphi_i = (2\Sigma_j y_j B_{ij} - B_M)\, P/RT \tag{6}$$

Exprimarea cît mai bine a neidealităţii fazei de vapori cu ajutorul ecuaţiei de virial depinde de metoda de calcul al coeficienţilor secunzi de virial. În lucrare, coeficienţii secunzi de virial se calculează prin corelaţia dată de Tsonopoulos [2], care este valabilă pentru componenţii nepolari:

$$B_{ii} = (RT_{ci}/P_{ci})\,(f^{(0)} + \omega_i f^{(1)}) \tag{7}$$

Funcţiile $f^{(0)}$ şi $f^{(1)}$ în cazul substanţelor nepolare au următoarele expresii:

$$f^{(0)} = 0{,}1445 - 0{,}33/T_r - 0{,}1385/T_r^2 - 0{,}0121/T_r^3 - 0{,}000607/T_r^8 \tag{8}$$

$$f^{(1)} = 0{,}0637 + 0{,}331/T_r^2 - 0{,}423/T_r^3 - 0{,}008/T_r^8 \tag{9}$$

O altă corelare pentru coeficienții secunzi de virial care poate fi utilizată este corelarea Hayden [3], dar aceasta necesită mai multe date despre componenții puri, care uneori sînt greu accesibile.

Factorul acentric $\omega_i$ din relația (7), al treilea parametru din teoria stărilor corespondente, se calculează cu relația:

$$\omega_i = -\lg(P_i^s/P_{ci})\,T_r = 0{,}7 - 1 \qquad (10)$$

Variația cu temperatura a tensiunilor de vapori ale componenților puri s-a exprimat prin ecuația cu trei parametri de tip Antoine:

$$\log P_i^s = A_i - B_i/(T + C_i - 273{,}15), \qquad (11)$$

în care $P_i^s$ este presiunea de saturație, mmHg.

Coeficienții secunzi de virial de amestec $B_{ij}$ se determină tot cu relația (7) pentru o substanță ipotetică caracterizată de parametrii critici ai celor două substanțe, combinați cu regulile de amestec propuse de Prausnitz [4]:

$$T_{cij} = (T_{ci}\,T_{cj})^{1/2} \qquad (12)$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2 \qquad (13)$$

$$P_{cij} = 4T_{cij}\left(P_{ci}V_{ci}/T_{ci} + P_{cj}V_{cj}/T_{cj}\right)/\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}\right)^3 \qquad (14)$$

Corecția de neidealitate a fazei lichide se va face prin intermediul coeficienților de activitate în fază lichidă. Adoptînd normarea simetrică a coeficienților de activitate și ca stare-standard fugacitatea lichidului la presiunea zero, se obține fugacitatea componentului $i$ în amestecul lichid:

$$f_i^L = x_i\gamma_i P_i^s \exp\left(B_{ii}P_i^s + V_i\left(P - P_i^s\right)\right)/RT \qquad (15)$$

Variația cu temperatura a volumelor molare ale lichidului saturat se exprimă prin intermediul ecuației de tip Rackett [5]:

$$V_i = (RT_c/P_c)\,Z\ \mathrm{RA}\left((1 + T_r)^{2/7}\right) \qquad (16)$$

Relația de calcul al coeficienților de activitate după Chao-Seader este următoarea:

$$\ln\gamma_i = V_i(\delta_i - \bar{\delta})^2/RT \qquad (17)$$

Parametrul mediu de solubilitate se calculează astfel:

$$\bar{\delta} = \sum_i x_i\delta_i V_i / \sum_i x_i V_i \qquad (18)$$

Metoda Chao-Seader de determinare a coeficienților de activitate este derivată din teoria soluțiilor regulare [6], care consideră volumul și entropia de exces egale cu zero.

În lucrare, parametrii de solubilitate se vor considera variabili cu temperatura, spre deosebire de metoda originală unde se calculau numai la 25°C. Metoda originală aplica acest lucru deoarece considera că expresia $(\delta_i - \bar{\delta})^2$ variază puțin cu temperatura, ceea ce nu este tocmai exact.

Parametrii de solubilitate se exprimă ca funcție de energia internă de vaporizare pe volum:

$$\delta_i^2 = \frac{\Delta U_i}{V_i} \qquad (19)$$

Expresia energiei interne este dată de relația următoare [7]:

$$\Delta U_i/Z_i^s = RT^2\left(\mathrm{d}P_i^s/\mathrm{d}T\right) - RT \qquad (20)$$

Avînd în vedere exprimarea tensiunilor la saturație prin ecuații de tip Antoine, înlocuind în ecuația (20) și derivînd, se obține:

$$\delta_i^2 = \left(RZ_i^s/V_i\right)(2{,}3\,B_i(T/(T + C_i - 273{,}15)^2 - T) \qquad (21)$$

unde $B_i$ și $C_i$ sînt constante în ecuația (11) de tip Antoine.

Factorul de compresibilitate $Z_i^s$ se calculează cu ajutorul ecuației de virial la o presiune egală cu tensiunea de vapori a componentului pur la temperatura din sistem:

$$Z_i^s = P_i^s V_{Mi}/RT \qquad (22)$$

Volumul $V_{Mi}$ se calculează cu relația următoare:

$$V_{Mi} = \left(RT/2P_i^s\right)\left(1 + \sqrt{L + \left(4P_i^s B_{ii}/RT\right)}\right) \qquad (23)$$

în care $B_{ii}$ este coeficientul secund de virial din ecuația (7).

Relația fundamentală a echilibrului lichid — vapori scrisă pentru fiecare component din amestec o constituie egalitatea între fugacitatea fazei lichide și a fazei de vapori:

$$f_i^L = f_i^v \qquad (24)$$

care duce, ținînd seama de expresiile celor doi termeni, la următoarea expresie a constantei de echilibru:

$$K_i = \left(P_i^s\gamma_i/P\varphi_i\right)\exp\left(\left(B_{ii}\,P_j^s + V_i\left(P - P_i^s\right)\right)/RT\right) \qquad (25)$$

**Schema de calcul**

În calculul constantelor de echilibru se ivesc două cazuri, și anume la presiune constantă sau la temperatură constantă. În ambele cazuri fracția molară $x_i$ se ia arbitrar între 0 și 1.

În cazul cînd se consideră presiunea din sistem constantă, etapele de calcul urmate vor fi următoarele:

1. Se fixează presiunea $P$ pe sistem.
2. Se presupune o temperatură la care s-ar găsi sistemul, situată între temperatura de fierbere a componentului pur cel mai ușor și a celui mai greu.
3. Se calculează presiunile de saturație, volumele molare, apoi cu relațiile (17) — (21) se calculează coeficienții de activitate în faza lichidă.
4. Cu relația (25), pentru coeficientul de fugacitate aproximînd $\varphi_i = 1$, se determină constantele de echilibru și apoi fracția molară în faza de vapori:

$$y_i = K_i\,x_i \qquad (26)$$

5. Cu această aproximare a fracției molare $y_i$ în fază de vapori înlocuind în expresia (6) se calculează coeficienții de fugacitate în faza de vapori. Prin intermediul relației (25) se vor calcula noi constante de echilibru și apoi cu relația (26) fracțiile molare $y_i$.
6. Se verifică criteriul de stop, care cere ca funcția obiectiv să fie mai mică decît valoarea impusă:

$$F_0 = \left|\sum_i K_i\,x_i - 1\right| < \varepsilon \qquad (27)$$

**Tabelul 1**

SISTEMUL: (1) *n*-heptan — (2) metilciclohexan
PRESIUNEA: 760 mm Hg
CONSTANTE UTILIZATE ÎN CALCUL

| Constante Antoine | | | | Parametri critici | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Component | $A$ | $B$ | $C$ | $P_c$ | $T_c$ | $V_c$ | OMEGA | $Z_{RA}$ |
| 1 | 6,90240 | 1268,115 | 216,90 | 27,00 | 540,26 | 432,00 | 0,350 | 0,261 |
| 2 | 6,82689 | 1272,864 | 221,63 | 34,26 | 572,55 | 368,00 | 0,257 | 0,270 |

Rezultate experimentale şi de calcul

| $X_i$ | $Ycalc \cdot_i$ | $Yexp \cdot_i$ | EROARE×100 |
|---|---|---|---|
| 0,0310 | 0,0314 | 0,0350 | 0,10274 |
| 0,0580 | 0,0589 | 0,0620 | 0,04966 |
| 0,0950 | 0,0969 | 0,1030 | 0,05969 |
| 0,1330 | 0,1360 | 0,1430 | 0,04865 |
| 0,1800 | 0,1848 | 0,1920 | 0,03757 |
| 0,2160 | 0,2223 | 0,2290 | 0,02935 |
| 0,2715 | 0,2803 | 0,2890 | 0,03027 |
| 0,3170 | 0,3279 | 0,3330 | 0,01544 |
| 0,3630 | 0,3760 | 0,3810 | 0,01319 |
| 0,4010 | 0,4157 | 0,4200 | 0,01035 |
| 0,4560 | 0,4729 | 0,4750 | 0,00445 |
| 0,5010 | 0,5194 | 0,5210 | 0,00298 |
| 0,5990 | 0,6197 | 0,6180 | −0,00271 |
| 0,6470 | 0,6680 | 0,6660 | −0,00300 |
| 0,7090 | 0,7295 | 0,7280 | −0,00206 |
| 0,7960 | 0,8138 | 0,8100 | −0,00466 |
| 0,8430 | 0,8582 | 0,8535 | −0,00549 |
| 0,9310 | 0,9390 | 0,9400 | 0,00109 |
| 0,9800 | 0,9825 | 0,9860 | 0,00352 |

**Tabelul 2**

SISTEMUL: (1) *n*-hexan — (2) benzen
PRESIUNEA: 760 mm Hg
CONSTANTE UTILIZATE ÎN CALCUL

| Constante Antoine | | | | Parametri critici | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Component | $A$ | $B$ | $C$ | $P_c$ | $T_c$ | $V_c$ | OMEGA | $Z_{RA}$ |
| 1 | 6,87776 | 1171,530 | 224,37 | 29,73 | 507,45 | 370,00 | 0,301 | 0,263 |
| 2 | 6,90565 | 1211,033 | 220,79 | 48,34 | 562,16 | 259,00 | 0,212 | 0,270 |

Rezultate experimentale şi de calcul

| $X_i$ | $Ycalc \cdot_i$ | $Yexp \cdot_i$ | EROARE×100 |
|---|---|---|---|
| 0,073 | 0,1476 | 0,140 | −0,05448 |
| 0,172 | 0,2875 | 0,268 | −0,07266 |
| 0,268 | 0,3889 | 0,376 | −0,03423 |
| 0,372 | 0,4803 | 0,460 | −0,04406 |
| 0,462 | 0,5521 | 0,540 | −0,02240 |
| 0,585 | 0,6469 | 0,644 | −0,00452 |
| 0,692 | 0,7306 | 0,7250 | −0,00777 |
| 0,792 | 0,8125 | 0,807 | −0,00676 |
| 0,8280 | 0,8431 | 0,838 | −0,00607 |
| 0,883 | 0,8913 | 0,888 | −0,00368 |
| 0,947 | 0,9496 | 0,950 | 0,00037 |
| 0,962 | 0,9637 | 0,964 | 0,00030 |

S-a adoptat pentru $\varepsilon$ valoarea de $10^{-5}$, ceea ce asigură o precizie de calcul al fracţiei molare în faza de vapori pînă la a cincea zecimală. Dacă criteriul de stop nu este îndeplinit, se modifică după o metodă de minimizare temperatura şi se reia calculul de la punctul 2, în caz contrar se tipăresc rezultatele.

Avînd în vedere că se cunosc două puncte de start precise, respectiv temperatura de fierbere a com-

ponentului celui mai ușor și a componentului celui mai greu, în lucrare s-a preferat adoptarea ca metodă de minimizare metoda coardei. Calculul noii temperaturi se face după formula:

$$T_{n+1} = (F_{on}T_{n-1} - F_{o(n-1)}T_n/(F_{on} - F_{o(n-1)}) \quad (28)$$

În cazul determinării constantelor de echilibru la temperatură constantă, calculul va decurge în același mod, cu deosebire că se va varia presiunea pînă la îndeplinirea criteriului de stop.

## Exemple de calcul

Pentru exemplificare s-au ales două sisteme binare experimentale din literatura de specialitate [9] și s-au comparat cu datele calculate cu metoda prezentată anterior — comparația s-a făcut asupra fracției molare în faza de vapori după relația:

$$\varepsilon(\%) = 100\ (y_{exp.i} - y_{calc.i})/y_{exp.i}$$

În tabelul 1 este prezentat sistemul *n*-heptan — metilciclohexan și în tabelul 2 sistemul *n*-hexan — benzen. Eroarea medie a fost în primul caz de 2,24%, iar în al doilea, de 2,14%. Erorile au fost de-a lungul curbei mult mai mici, cu excepția zonelor unde $x_i$ este mic.

În tabele presiunea este dată în atm, temperatura — în *K* și volumul în cm³/mol. Omega și $Z_{Ra}$ sînt luate din API.

## Concluzii

S-a prezentat o metodă utilă pentru calculul datelor necesare proiectării echipamentului de separare prin fracționare în cazul în care există un amestec de hidrocarburi, substanțe slab polare și, în cazuri izolate, de amestecuri complexe.

Această metodă are la bază metoda Chao-Seader, în care s-au introdus ecuații diferite pentru calculul volumelor molare la saturație, calculul coeficienților de fugacitate în fază de vapori luîndu-se în considerare variația cu temperatura a parametrului de solubilitate.

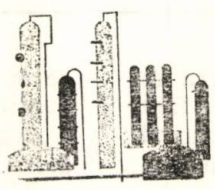
Datele minime necesare pentru fiecare component în calculul constantelor de echilibru lichid-vapori cu metoda descrisă anterior sînt: parametrii critici, curba tensiunilor de vapori și un volum molar al lichidului saturat la o temperatură — date care se găsesc ușor în literatura de specialitate.

## Notații

$A_i$, $B_i$, $C_i$ — constanta în ecuația Antoine
$B_{ij}$ — coeficient de virial de amestec, cm³/mol
$B_M$ — coeficient de virial al amestecului, cm³/mol
$B_{ii}$ — coeficient de virial al componentului pur *i*, cm³/mol
$f_i^L$ — fugacitatea componentului *i* în faza lichidă, atm
$f_i^v$ — fugacitatea componentului *i* în faza de vapori, atm
*i*, *j* — componentul *i*, respectiv *j*
*Ki* — constanta de echilibru
*n* — numărul de componenți, sau relații (relația 28)
*P* — presiunea în sistem, ata
$P_i^s$ — presiunea de saturație a componentului *i*, ata
$P_{ei}$ — presiunea critică a componentului *i*, ata
*R* — constanta gazelor, cm³ ·atm/K, mol
*T* — temperatura, *K*
$T_{ci}$ — temperatura critică a componentului *i*, *K*
$T_r$ — temperatura redusă, $T/V_0$
$\Delta U_i$ — energia internă a componentului *i*, cal/mol
$V_i$ — volumul molar al lichidului saturat, cm³/mol
$V_M$ — volumul molar al amestecului în fază gazoasă, cm³/mol
$T_{ei}$ — volumul critic al componentului *i*, cm³/mol
$V_{Mi}$ — volumul molar al componentului *i* în fază gazoasă, cm³/mol
$X_i$ — fracția molară a componentului *i* în fază lichidă
$Y_i$ — fracția molară a componentului *i* în fază de vapori
$Z_i^s$ — factorul de compresibilitate al componentului *i* la temperatura și presiunea de saturație
$Z_{RA}$ — factorul de compresibilitate de referință
$\varphi_i$ — coeficientul de fugacitate al componentului *i*
$\gamma_i$ — coeficientul de activitate în fază lichidă al componentului *i*
$\delta_i$ — parametrul de solubilitate al componentului *i*, $(cal/cm^3)^{1/2}$
$\bar{\delta}$ — parametrul de solubilitate mediu, $(cal/cm^3)^{1/2}$
$\omega_i$ — factor acentric
$\omega_{ij}$ — factor acentric mediu
$N_{i,j}$ — număr de moli

## Bibliografie


1. CHAO, K. C., și SEADER, J. D. Am. Inst. Chem. Engrs. J., 7, 1961, p. 598.
2. TSONOPOULOS, C. A.I.Ch.E.J., 20, nr. 2, 1974, p. 263.
3. HAYDEN, J. G., și O'CONNELL. J. P. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 14, 3, 1975.
4. PRAUSNITZ, J. M. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Englewood Cliffs, N.Y., 1969.
5. RACKETT, H. G. J. Chem. Eng. Data, 15, 1970, p. 514.
6. HILDEBRAND, J. H., și SCOTT, R. L. Solubility of Nonelectrolytes, Dower, 1950.
7. FUNK, E. W. și PRAUSNITZ, J. M. Ind. Eng. Chem., 62, nr. 9, 1970, p. 8.
8. KAHRE, L. C. și HANKINSON, R. W. Hidrocarbon Process, 51, nr. 3, 1972, p. 94.
9. HALA, E. și alții, Vapour-Liquid Equilibrium Data, Pergamon Press, 1966.

LEONARD BADEA
CORNEL CRAIU

# Modelul bilanțului de materiale al unui proces pseudocontinuu*

D.C. 66.012

**The paper deals with the description of a mathematical model for determining the material balance of a pseudocontinuous process consisting of several operations which occur succesively in several stages during several time intervals. The material balance concerns the quantities of the components (species) feeding a certain stage during a certain time interval or resulting from it and the components feeding all stages or resulting from them during a process repeating cycle.**

Procesul tehnologic pseudocontinuu, constituit dintr-o succesiune de operații sau procese discontinue, prezintă din punctul de vedere al funcționării avantajele procesului continuu.

Din această cauză procesele pseudocontinue și-au extins în ultimul timp domeniul de utilizare, cele mai recente aplicații fiind la demineralizarea apelor, separarea metalelor neferoase din soluții diluate, epurarea apelor reziduale, separarea *n*-parafinelor din amestecurile de hidrocarburi și a *p*-xilenului din amestecurile de xileni cu ajutorul sitelor moleculare, sinteza acetoncianhidrinei și a bisfenolului etc.

În figura 1 este reprezentată, pentru exemplificare, schema unei instalații pentru realizarea unui proces tehnologic pseudocontinuu constituit din trei operații (*A*, *B*, *C*) care se realizează fiecare în patru intervale de timp.

Stadiile schemei corespund utilajelor instalației. Săgețile reprezintă fluxurile de materiale principale.

Stadiul 1 este alimentat consecutiv cu materii prime proaspete corespunzător operațiilor respective.

Din stadiile 1 și 2 rezultă consecutiv produse intermediare și materii prime netransformate care alimentează stadiul 2, respectiv 3.

Produsele finite rezultă consecutiv din stadiul 4.

Distribuția fluxurilor de materiale care alimentează stadiile sau rezultă din acestea în timp se face cu ajutorul unor ventile comandate programat.

În primul interval de timp, în stadiul 1, se începe realizarea operației *A*.

În al doilea interval, în stadiul 2, se continuă realizarea operației *A*, iar în stadiul 1 se începe realizarea operației *B*.

În al treilea interval, în stadiul 3, se continuă realizarea operației *A*, în stadiul 2 se continuă realizarea operației *B*, iar în stadiul 1 se începe realizarea operației *C*.

În al patrulea interval, în stadiul 4, se termină realizarea operației *A*, în stadiul 3 se continuă realizarea operației *B*, în stadiul 2 se continuă realizarea operației *C*, iar în stadiul 1 se începe realizarea operației *A*.

Procesul se repetă ciclic, ciclul fiind constituit dintr-un număr de intervale de timp egal cu numărul operațiilor.

Determinarea bilanțului de materiale al unei scheme reprezentînd un proces pseudocontinuu implică cunoașterea numărului și tipurilor stadiilor, numărului și succesiunii operațiilor care se realizează în stadii și numărului și duratei intervalelor de timp în care se realizează operațiile.

Bilanțul de materiale se referă la cantitățile de componenți care alimentează într-un interval de timp un stadiu oarecare sau rezultă din acesta și la cantitățile de componenți care alimentează pe durata unui ciclu stadiile sau rezultă din acestea.

Duratele intervalelor de timp în care se realizează operațiile sînt în general egale deoarece în caz contrar se complică sincronizarea succesiunii operațiilor în stadii.

În figura 2 este reprezentată schema unui stadiu oarecare $j(p_{j,t})$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operația $p_{j,t}$ a unui proces tehnologic pseudocontinuu.

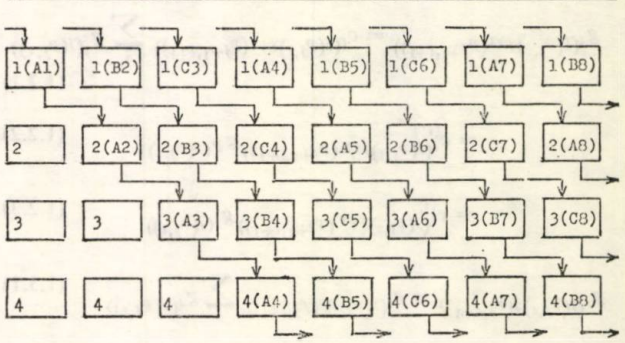



Fig. 1. Schema unei instalații pentru realizarea unui proces pseudocontinuu constituit din trei operații (*A*, *B*, *C*) care se desfășoară fiecare în patru intervale de timp.

* Lucarea a fost prezentată la cel de-al II-lea Simpozion de inginerie a proceselor chimice, Piatra Neamț, 12—14 octombrie, 1978

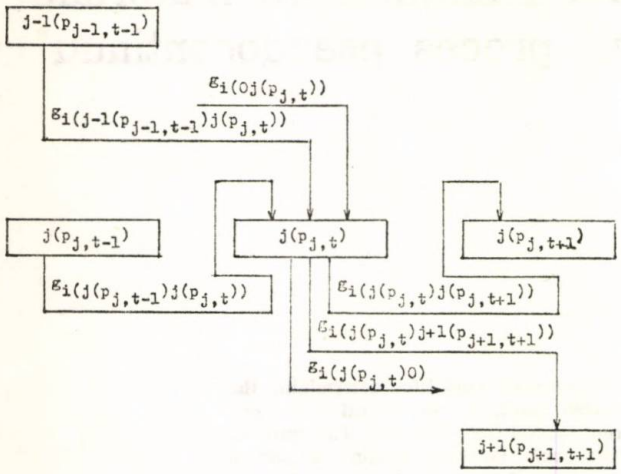



Fig. 2. Schema stadiului $j(p_{j,t})$ în care se desfăşoară în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$.

Stadiul poate fi alimentat cu fluxuri de materiale provenite din exterior (materii prime proaspete) şi fluxuri rezultate de la stadiul $j-1$ (produse intermediare) în care se desfăşoară în intervalul de timp $t-1$ operaţia $p_{j-1,\,t-1}$ şi de la stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t-1$ operaţia $p_{j,\,t-1}$.

Din stadiu pot rezulta fluxuri de materiale care sînt distribuite în exterior (produse finite), fluxuri care alimentează în intervalul de timp $t+1$ stadiul $j$ în care se realizează operaţia $p_{j,\,t+1}$ şi fluxuri care alimentează în intervalul de timp $t+1$ stadiul $j+1$ în care se realizează operaţia $p_{j+1,\,t+1}$.

Fluxurile de materiale sînt constituite din amestecuri de componenţi $i$.

Ţinînd seama de dependenţa stadiilor în timp şi spaţiu şi utilizînd restricţiile unui model matematic pentru optimizarea bilanţului de materiale al unei scheme complexe reprezentînd un proces continuu în condiţii staţionare [1] se obţine:

$$\sum_i g_{i(j(p_{j,t}))} = \sum_i g_{i(0j(p_{j,t}))} + \sum_i g_{i(j-1(p_{j-1,t-1})j(p_{j,t}))} + \sum_i g_{i(j(p_{j,t-1})j(p_{j,t}))} \tag{1.1}$$

$$g_{i(j(p_{j,t})j+1(p_{j+1,t+1}))} = c_{i(j(p_{j,t})j+1(p_{j+1,t+1}))} \sum_i g_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.2.1}$$

$$= c^{(i')}_{i(j(p_{j,t})j+1(p_{j+1,t+1}))}\, g_{i'(j(p_{j,t}))} \tag{1.2.2}$$

$$= c^{(i)}_{i(j(p_{j,t})j+1(p_{j+1,t+1}))}\, g_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.2.3}$$

$$g_{i(j(p_{j,t})j(p_{j,t+1}))} = c_{i(j(p_{j,t})j(p_{j,t+1}))} \sum_i g_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.3.1}$$

$$= c^{(i')}_{i(j(p_{j,t})j(p_{j,t+1}))}\, g_{i'(j(p_{j,t}))} \tag{1.3.2}$$

$$= c^{(i)}_{i(j(p_{j,t})j(p_{j,t+1}))}\, g_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.3.3}$$

$$g_{i(j(p_{j,t})0)} = c_{i(j(p_{j,t})0)} \sum_i g_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.4.1}$$

$$= c^{(i')}_{i(j(p_{j,t})0)}\, g_{i'(j(p_{j,t}))} \tag{1.4.2}$$

$$= c^{(i)}_{i(j(p_{j,t})0)}\, g_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.4.3}$$

$$g_{i(j(p_{j,t}))} = h_{i(j(p_{j,t}))} \sum_i g_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.5.1}$$

$$= g_{i(0j(p_{j,t}))} / h^{(i)}_{i(j(p_{j,t}))} \tag{1.5.2}$$

$i = A, B, \ldots, W$ $i' = A$ sau $B$ sau ... sau $W$ $j = 1,2,\ldots,N$

$p_{j-1},\ p_j,\ p_{j+1} = 1,\ 2,\ \ldots,\ p = A,\ B,\ \ldots,W$ $t = 1,2,\ldots$

unde: $\sum_i g_{i(j(p_{j,t}))}$ este cantitatea totală a componenţilor $i$ care alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$;

$g_{i(0j(p_{j,t}))}$ — cantitatea componentului $i$ care alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ şi provine din exterior;

$g_{i(j(p_{j,t})j+1(p_{j+1,t+1}))}$ — cantitatea componentului $i$ care rezultă din stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ şi alimentează stadiul $j+1$ în care se realizează în intervalul de timp $t+1$ operaţia $p_{j+1,\,t+1}$;

$g_{i(j(p_{j,t})j(p_{j,t+1}))}$ — cantitatea componentului $i$ care rezultă din stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ şi alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t+1$ operaţia $p_{j,\,t+1}$;

$g_{i(j(p_{j,t})0)}$ — cantitatea componentului $i$ care rezultă din stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ şi este distribuită în exterior;

$g_{i(j(p_{j,t}))}$ — cantitatea componentului $i$ care alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$;

$c_{i(j(p_{j,\,t})j+1(p_{j+1,t+1}))}$, $c^{(i')}_{i(j(p_{j,t})j+1(p_{j+1,\,t+1}))}$ — fracţia de transformare şi separare în stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ a cantităţii totale a componenţilor $i$, respectiv a cantităţii componentului $i'$ care alimentează stadiul în cantitatea componentului $i$ care alimentează stadiul $j+1$ în care se realizează în intervalul de timp $t+1$ operaţia $p_{j+1,\,t+1}$;

$c_{i(j(p_{j,\,t})j(p_{j,\,t+1}))}$, $c^{(i')}_{i(j(p_{j,t})j(p_{j,t+1}))}$ — fracţia de transformare şi separare în stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ a cantităţii totale a componenţilor $i$, respectiv a cantităţii componentului $i'$ care alimentează stadiul în cantitatea componentului $i$ care alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t+1$ operaţia $p_{j,t+1}$;

$c_{i(j(p_{j,\,t})0)}$, $c^{(i')}_{i(j(p_{j,t})0)}$ — fracţia de transformare şi separare în stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ a cantităţii totale a componenţilor $i$, respectiv a cantităţii componentului $i'$ care este distribuită în exterior;

$c^{(i)}_{i(j(p_{j,t})j+1(p_{j+1,t+1}))}$, $c^{(i)}_{i(j(p_{j,t})j(p_{j,t+1}))}$, $c^{(i)}_{i(j(p_{j,\,t})0)}$ — fracţia de separare în stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operaţia $p_{j,t}$ a cantităţii componentului $i$

care alimentează stadiul în cantitatea componentului $i$ care alimentează stadiul $j+1$ în care se realizează în intervalul de timp $t+1$ operația $p_{j+1,t+1}$, respectiv care alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t+1$ operația $p_{j,t+1}$ și care este distribuită în exterior;

$h_{i(j(p_{j,t}))}$ — raportul dintre cantitatea componentului $i$ și cantitatea totală a componenților $i$ care alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operația $p_{j,t}$;

$h^{(i)}_{i(j(p_{j,t}))}$ — raportul dintre cantitatea componentului $i$ provenită din exterior și cantitatea componentului $i$ care alimentează stadiul $j$ în care se realizează în intervalul de timp $t$ operația $p_{j,t}$.

Aplicarea ecuațiilor (1.1) — (1.5.2) implică cunoașterea operației care se realizează în fiecare stadiu la un moment dat.

Pentru determinarea numărului operației care se realizează la un moment oarecare în stadiul $j$ poate fi aplicată ecuația:

$$p_{j,t} = ((P + t - j) \bmod (P) + 1)_t \text{ cînd } t \geqslant j \qquad (2)$$

unde:

$P$ este numărul operațiilor care se realizează în stadii;

$t = T/d$ — numărul intervalului de timp în care se realizează operația în stadiul $j$;

$j$ — numărul stadiului;

$T$ — durata de la începutul realizării procesului tehnologic pînă la momentul $t$;

$d$ — durata intervalului de timp în care se realizează operația în stadiul $j$.

Ecuația (2) a fost stabilită pe baza analizei desfășurării procesului tehnologic pseudocontinuu în timp și spațiu.

Deoarece bilanțul de materiale al procesului tehnologic pseudocontinuu se repetă identic după fiecare ciclu al cărui număr de intervale de timp este egal cu numărul operațiilor care se realizează în stadii ($P$) este suficient să se determine bilanțul de materiale pentru un ciclu care începe cu intervalul de timp $t = P + 1$ urmînd ca pe baza acestuia și a numărului de cicluri din unitatea de timp să se determine debitele componenților care alimentează stadiile sau rezultă din acestea.

*Exemplu*

Un proces tehnologic pseudocontinuu este constituit dintr-o operație de separare ($A$) și o operație de transformare ($B$) care se realizează succesiv în trei intervale de timp fiecare cu durata de patru minute (fig. 3).

Operația de separare realizează separarea componentului $A$ din amestecul de componenți $A$ și $B$ iar operația de transformare realizează transformarea componentului $A$ în component $D$ prin tratare cu un amestec de componenți $B$ și $C$ conform reacției chimice:

$$A + B + C = B + D$$

Instalația respectivă este constituită din trei utilaje. Amestecurile de componenți $A$ și $B$, respectiv de componenți $B$ și $C$ care constituie materiile prime alimentează primul utilaj. Amestecurile de componenți $A$ și $B$, respectiv $B$ și $D$ care constituie produsele finite rezultă din cel de al treilea utilaj.

Fracțiile de separare, respectiv de transformare a cantității componenților care alimentează utilajele (kg/kg) sînt:

$$c^{(A)}_{A(1(A1)1(B2))} = c^{(A)}_{A(1(A3)1(B4))} = 0{,}5$$
$$c^{(A)}_{A(1(A1)2(A2))} = c^{(A)}_{A(1(A3)2(A4))} = 0{,}5$$
$$c^{(B)}_{B(1(A1)2(A2))} = c^{(B)}_{B(1(A3)2(A4))} = 1$$
$$c^{(A)}_{A(2(A2)2a(B3))} = 0{,}8$$
$$c^{(A)}_{A(2(A2)3(A3))} = 0{,}2$$
$$c^{(B)}_{B(2(A2)3(A3))} = 1$$
$$c^{(A)}_{A(3(A3)3a(B4))} = 0{,}9995$$
$$c^{(A)}_{A(3(A3)0)} = 0{,}0005$$
$$c^{(B)}_{B(3(A3)0)} = 1$$
$$c^{(A)}_{B(1(B2)2a(B3))} = c^{(A)}_{B(1(B4)2a(B5))} = 5{,}82324$$
$$c^{(A)}_{C(1(B2)2a(B3))} = c^{(A)}_{C(1(B4)2a(B5))} = 3{,}70551$$
$$c^{(A)}_{D(1(B2)2b(B3))} = c^{(A)}_{D(1(B4)2b(B5))} = 4{,}70588$$
$$c^{(A)}_{B(2a(B3)3a(B4))} = 7{,}27905$$
$$c^{(A)}_{C(2a)B3(3a(B4))} = 0{,}92601$$
$$c^{(A)}_{D(2a(B3)3b(B4))} = 4{,}70588$$
$$c^{(D)}_{D(2b(B3)3b(B4))} = 1$$

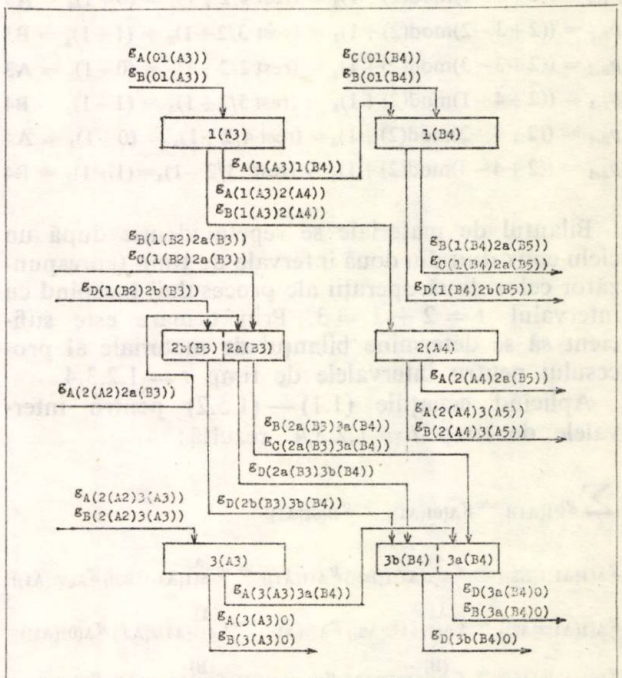



Fig. 3. Schema procesului pseudocontinuu pentru obținerea componentului $D$ din component $A$ corespunzător intervalelor de timp 3 și 4.

$$c^{(A)}_{B(3a(B4)0)} = 29{,}13076$$

$$c^{(A)}_{D(3a(B4)0)} = 4{,}70588$$

$$c^{(D)}_{D(3b(B4)0)} = 1$$

Rapoartele dintre cantităţile componenţilor care alimentează utilajul 1 cînd în acesta se realizează operaţia $B$ (kg/kg) sînt:

$$h_{A(1(B2))} = h_{A(1(B4))} = 0{,}070251$$

$$h_{B(1(B2))} = h_{B(1(B4))} = 0{,}409090$$

$$h_{C(1(B2))} = h_{C(1(B4))} = 0{,}520659$$

Cantităţile de componenţi $A$ şi $B$ care alimentează instalaţia într-un interval de timp de 4 minute sînt 0,8 t, respectiv 9,2 t.

Să se determine bilanţul de materiale al procesului pentru fiecare utilaj şi interval de timp precum şi debitele orare de materie primă proaspătă şi de produse finite care rezultă.

*Rezolvare*

Deoarece componentul $D$ nu participă la reacţie în utilajele 2 şi 3 atunci cînd în acestea se realizează operaţia $B$ se consideră că stadiile respective sînt constituite fiecare din două substadii [2] care corespund alimentării cu componenţi $A$, $B$ şi $C$, respectiv cu component $D$.

Numerotînd operaţiile procesului $A = 1$, $B = 2$ şi aplicînd ecuaţia (2) se obţine:

$$p_{1,1} = ((2+1-1)\text{mod}(2)+1)_1 = (\text{rest } 2/2+1)_1 = (0+1)_1 = A1$$

$$p_{1,2} = ((2+2-1)\text{mod}(2)+1)_2 = (\text{rest } 3/2+1)_2 = (1+1)_2 = B2$$

$$p_{2,2} = ((2+2-2)\text{mod}(2)+1)_2 = (\text{rest } 2/2+1)_2 = (0+1)_2 = A2$$

$$p_{1,3} = ((2+3-1)\text{mod}(2)+1)_3 = (\text{rest } 4/2+1)_3 = (0+1)_3 = A3$$

$$p_{2,3} = ((2+3-2)\text{mod}(2)+1)_3 = (\text{rest } 3/2+1)_3 = (1+1)_3 = B3$$

$$p_{3,3} = ((2+3-3)\text{mod}(2)+1)_3 = (\text{rest } 2/2+1)_3 = (0+1)_3 = A3$$

$$p_{1,4} = ((2+4-1)\text{mod}(2)+1)_4 = (\text{rest } 5/2+1)_4 = (1+1)_4 = B4$$

$$p_{2,4} = ((2+4-2)\text{mod}(2)+1)_4 = (\text{rest } 4/2+1)_4 = (0+1)_4 = A4$$

$$p_{3,4} = ((2+4-3)\text{mod}(2)+1)_4 = (\text{rest } 3/2+1)_4 = (1+1)_4 = B4$$

Bilanţul de materiale se repetă identic după un ciclu constituit din două intervale de timp (corespunzător celor două operaţii ale procesului) începînd cu intervalul $t = 2 + 1 = 3$. Prin urmare este suficient să se determine bilanţul de materiale al procesului pentru intervalele de timp $t = 1,2,3,4$.

Aplicînd ecuaţiile (1.1) — (1.5.2) pentru intervalele de timp $t = 1,2,3,4$, rezultă:

$$\sum_i g_{i(1(A1))} = g_{A(01(A1))} + g_{B(01(A1))}$$

$$g_{A(1(A1)1(B2))} = c^{(A)}_{A(1(A1)1(B2))}\, g_{A(1(A1))} = c^{(A)}_{A(1(A1)1(B2))}\, g_{A(01(A1))}$$

$$g_{A(1(A1)2(A2))} = c^{(A)}_{A(1(A1)2(A2))}\, g_{A(1(A1))} = c^{(A)}_{A(1(A1)2(A2))}\, g_{A(01(A1))}$$

$$g_{B(1(A1)2(A2))} = c^{(B)}_{B(1(A1)2(A2))}\, g_{B(1(A1))} = c^{(B)}_{B(1(A1)2(A2))}\, g_{B(01(A1))}$$

$$g_{A(01(A1))} = \text{const.}$$

$$g_{B(01(A1))} = \text{const.}$$

$$\sum_i g_{i(1(B2))} = g_{C(01(B2))} + g_{B(01(B2))} + g_{A(1(A1)1(B2))}$$

$$g_{B(1B2)2a(B3))} = c^{(A)}_{B(1(B2)2a(B3))}\, g_{A(1(B2))} = c^{(A)}_{B(1(B2)2a(B3))}\, g_{A(1(A1)1(B2))}$$

$$g_{C(1(B2)2a(B3))} = c^{(A)}_{C(1(B2)2a(B3))}\, g_{A(1(B2))} = c^{(A)}_{C(1(B2)2a(B3))}\, g_{A(1(A1)1(B2))}$$

$$g_{D(1(B2)2b(B3))} = c^{(A)}_{D(1(B2)2b(B3))}\, g_{A(1(B2))} = c^{(A)}_{D(1(B2)2b(B3))}\, g_{A(1(A1)1(B2))}$$

$$g_{C(01(B2))} = h_{C(1(B2))} \sum_i g_{i(1(B2))}$$

$$g_{B(01(B2))} = h_{B(1(B2))} \sum_i g_{i(1(B2))}$$

$$\sum_i g_{i(2(A2))} = g_{A(1(A1)2(A2))} + g_{B(1(A1)2(A2))}$$

$$g_{A(2(A2)2a(B3))} = c^{(A)}_{A(2(A2)2a(B3))}\, g_{A(2(A2))} = c^{(A)}_{A(2(A2)2a(B3))}\, g_{A(1(A1)2(A2))}$$

$$g_{A(2(A2)3(A3))} = c^{(A)}_{A(2(A2)3(A3))}\, g_{(A(2(A2))} = c^{(A)}_{A(2(A2)3(A3))}\, g_{A(1(A1)2(A2))}$$

$$g_{B(2(A2)3(A3))} = c^{(B)}_{B(2(A2)3(A3))}\, g_{B(2(A2))} = c^{(B)}_{B(2(A2)3(A3))}\, g_{B(1(A1)2(A2))}$$

$$\sum_i g_{i(1(A3))} = g_{A(01)(A3))} + g_{B(01)(A3))}$$

$$g_{A(1(A3)1(B4))} = c^{(A)}_{A(1(A3)1(B4))}\, g_{A(1(A3))} = c^{(A)}_{A(1(A3)1(B4))}\, g_{A(01(A3))}$$

$$g_{A(1(A3)2(A4))} = c^{(A)}_{A(1(A3)2(A4))}\, g_{A(1(A3))} = c^{(A)}_{A(1(A3)2(A4))}\, g_{A(01(A3))}$$

$$g_{B(1(A3)2(A4))} = c^{(B)}_{B(1(A3)2(A4))}\, g_{B(1(A3))} = c^{(B)}_{B(1(A3)2(A4))}\, g_{B(01(A3))}$$

$$\sum_i g_{i(2a(B3))} = g_{B(1(B2)2a(B3))} + g_{C(1(B2)2a(B3))} + g_{A(2(A2)2a(B3))}$$

$$g_{B(2a(B3)3a(B4))} = c^{(A)}_{B(2a(B3)3a(B4))}\, g_{A(2a(B3))} = c^{(A)}_{B(2a(B3)3a(B4)}\, g_{A(2(A2)2a(B3))}$$

$$g_{C(2a(B3)3a(B4))} = c^{(A)}_{C(2a(B3)3a(B4))}\, g_{A(2a(B3))} = c^{(A)}_{C(2a(B3)3a(B4))}\, g_{A(2(A2)2a(B3))}$$

$$g_{D(2a(B3)3b(B4))} = c^{(A)}_{D(2a(B3)3b(B4))}\, g_{A(2a(B3))} = c^{(A)}_{D(2a(B3)3b(B4))}\, g_{A(2(A2)2a(B3))}$$

$$\sum_i g_{i(2b(B3))} = g_{D(1(B2)2b(B3))}$$

$$g_{D(2b(B3)3b(B4))} = c^{(D)}_{D(2b(B3)3b(B4))}\, g_{D(2b(B3))} = c^{(D)}_{D(2b(B3)3b(B4))}\, g_{D(1(B2)2b(B3)}$$

$$\sum_i g_{i(3(A3))} = g_{A(2(A2)3(A3))} + g_{B(2(A2)3(A3))}$$

$$g_{A(3(A3)3a(B4))} = c^{(A)}_{A(3(A3)3a(B4))}\, g_{A(3(A3))} = c^{(A)}_{A(3(A3)3a(B4))}\, g_{A(2(A2)3(A3))}$$

$$g_{A(3(A3)0)} = c^{(A)}_{A(3(A3)0)}\, g_{A(3(A3))} = c^{(A)}_{A(3(A3)0)}\, g_{A(2(A2)3(A3))}$$

$$g_{B(3(A3)0)} = c^{(B)}_{B(3(A3)0)}\, g_{B(3(A3))} = c^{(B)}_{B(3(A3)0)}\, g_{B(2(A2)3(A3))}$$

$$g_{A(01(A3))} = \text{const.}$$

$$g_{B(01(A3))} = \text{const.}$$

$$\sum_i g_{i(1(B4))} = g_{C(01B4))} + g_{B(01(B4))} + g_{A(1(A3)1(B4))}$$

$$g_{B(1(B4)2a(B5))} = c^{(A)}_{B(1(B4)2a(B5))}\, g_{A(1(B4))} = c^{(A)}_{(B(1(B4)2a(B5))}\, g_{A(1(A3)1(B4))}$$

$$g_{C(1(B4)2a(B5))} = c^{(A))}_{C(1(B4)2a(B5))}\, g_{A(1(B4))} = c^{(A)}_{C(1(B4)2a(B5))}\, g_{A(1(A3)1(B4))}$$

$$g_{D(1(B4)2b(B5))} = c^{(A)}_{D(1(B4)2b(B5))}\, g_{A(1(B4))} = c^{(A)}_{D(1(B4)2b(B5))}\, g_{A(1(A3)1(B4))}$$

$$g_{C(01(B4))} = h_{C(1(B4))} \sum_i g_{i(1(B4))}$$

$$g_{(B(01(B4))} = h_{B(1(B4))} \sum_i g_{i(1(B4))}$$

$$\sum_i g_{i(2(A4))} = g_{A(1(A3)2(A4))} + g_{B(1(A3)2(A4))}$$

$$g_{A(2(A4)2a(B5))} = c^{(A)}_{A(2(A4)2a(B5))}\, g_{A(2(A4))} = c^{(A)}_{A(2(A4)2a(B5))}\, g_{A(1(A3)2(A4))}$$

$$g_{A(2(A4)3(A5))} = c^{(A)}_{A(2(A4)3(A5))}\, g_{A(2(A4))} = c^{(A)}_{A(2(A4)3(A5))}\, g_{A(1(A3)2(A4))}$$

$$g_{B(2(A4)3(A5))} = c^{(B)}_{B(2(A4)3(A5))}\, g_{B(2(A4))} = c^{(B)}_{B(2(A4)3(A5))}\, g_{B(1(A3)2(A4))}$$

$$\sum_i g_{i(3a(B4))} = g_{B(2a(B3)3a(B4))} + g_{C(2a(B3)3a(B4))} + g_{A(3(A3)3a(B4))}$$

$$g_{D(3a(B4)0)} = c^{(A)}_{D(3a(B4)0)}\, g_{A(3a(B4))} = c^{(A)}_{D(3a(B4)0)}\, g_{A(3(A3)3a(B4))}$$

$$g_{B(3a(B4)0)} = c^{(A)}_{B(3a(B4)0)}\, g_{A(3a(B4))} = c^{(A)}_{B(3a(B4)0)}\, g_{A(3(A3)3a(B4))}$$

$$g_{C(3a(B4)0)} = c^{(A)}_{C(3a(B4)0)}\, g_{A(3a(B4))} = c^{(A)}_{C(3a(B4)0)}\, g_{A(3(A3)3a(B4))}$$

$$\sum_i g_{i(3b(B4))} = g_{D(2a(B3)3b(B4))} + g_{D(2b(B3)3b(B4))}$$

$$g_{D(3b(B4)0)} = c^{(D)}_{D(3b(B4)0)}\, g_{D(3b(B4))} = c^{(D)}_{D(3b(B4)0)}\,(g_{D(2a(B3)3b(B4))} + g_{D(2b(B3)3b(B4))})$$

Efectuînd calculele se obține:

$$\sum_i g_{i(1(A1))} = 8+92 = 100$$

$$g_{A(1(A1)1(B2))} = 0{,}50.8 = 4$$

$$g_{A(1(A1)2(A2))} = 0{,}50.8 = 4$$

$$g_{B(1(A1)2(A2))} = 1.92 = 92$$

$$\sum_i g_{i(1(B2))} = 0{,}520659 \sum_i g_{i(1(B2))} + 0{,}409090 \sum_i g_{i(1(B2))} + 4 = 56{,}9387$$

$$g_{B(1(B2)2a(B3))} = 5{,}82324.4 = 23{,}2930$$

$$g_{C(1(B2)2a(B3))} = 3{,}70551.4 = 14{,}8221$$

$$g_{D(1(B2)2b(B3))} = 4{,}70588.4 = 18{,}8235$$

$$g_{C(01(B2))} = 0{,}520659 \cdot 56{,}9387 = 29{,}6456$$

$$g_{B(01(B2))} = 0{,}409090 \cdot 56{,}9387 = 23{,}2930$$

$$\sum_i g_{i(2(A2))} = 4 + 92 = 96$$

$$g_{A(2(A2)2a(B3))} = 0{,}80.4 = 3{,}2$$

$$g_{A(2(A2)3(A3))} = 0{,}20.4 = 0{,}8$$

$$g_{B(2(A2)3(A3))} = 1 \cdot 92 = 92$$

$$\sum_i g_{i(1(A3))} = 8 + 92 = 100$$

$$g_{A(1(A3)1(B4))} = 0{,}50.8 = 4$$

$$g_{A(1(A3)2(A4))} = 0{,}50.8 = 4$$

$$g_{B(1(A3)2(A4))} = 1.92 = 92$$

$$\sum_i g_{i(2a(B3))} = 23{,}2930 + 14{,}8221 + 3{,}2 = 41{,}3151$$

$$g_{B(2a(B3)3a(B4))} = 7{,}27905.3{,}2 = 23{,}2930$$

$$g_{C(2a(B3)3a(B4))} = 0{,}92601.3{,}2 = 2{,}9632$$

$$g_{D(2a(B3)3b(B4))} = 4{,}70588.3{,}2 = 15{,}0588$$

$$\sum_i g_{i(2b(B3))} = 18{,}8235$$

$$g_{D(2b(B3)3b(B4))} = 1.18{,}8235 = 18{,}8235$$

$$\sum_i g_{i(3(A3))} = 0{,}8 + 92 = 92{,}8$$

$$g_{A(3(A3)3a(B4))} = 0{,}9995.0{,}8 = 0{,}7996$$

$$g_{A(3(A3)0)} = 0{,}0005.0{,}8 = 0{,}0004$$

$$g_{B(3(A3)0)} = 1.92 = 92$$

$$\sum_i g_{i(1(B4))} = 0{,}520659 \sum_i g_{i(1(B4))} + 0{,}409090 \sum_i g_{i(1(B4))} + 4 = 56{,}9387$$

$$g_{B(1(B4)2a(B5))} = 5{,}82324.4 = 23{,}2930$$

$$g_{C(1(B4)2a(B5))} = 3{,}70551.4 = 14{,}8221$$

$$g_{D(1(B4)2b(B5))} = 4{,}70588.4 = 18{,}8235$$

$$g_{C(01(B4))} = 0{,}520659.56{,}9387 = 29{,}6456$$

$$g_{B(01(B4))} = 0{,}409090.56{,}9387 = 23{,}2930$$

$$\sum_i g_{i(3a(B4))} = 23,2930 + 2,9632 + 0,7996 = 27,0558$$

$$g_{D(3a(B4)0)} = 4,70588.0,7996 = 3,7628$$

$$g_{B(3a(B4)0)} = 29,13076.0,7996 = 23,2930$$

$$\sum_i g_{i(3b(B4))} = 15,0588 + 18,8235 = 33,8823$$

$$g_{D(3b(B4)0)} = 1.33,8823 = 33,8823$$

Cantităţile componenţilor sînt exprimate în $t.10^{-1}$.

Pentru determinarea debitelor orare ale materiilor prime care alimentează instalaţia şi ale produselor finite rezultate se consideră cantităţile componenţilor respectivi corespunzător unui ciclu începînd cu intervalul de timp $t = P + 1 = 2 + 1 = 3$ deci ciclului constituit din intervalele 3 şi 4:

$$g_{A(01(A3))} = 8$$

$$g_{B(01(A3))} = 92$$

$$g_{C(01(B4))} = 29,6456$$

$$g_{B(01(B4))} = 23,2930$$

$$g_{A(3(A3)0)} = 0,0004$$

$$g_{B(3(A3)0)} = 92,0000$$

$$g_{D(3a(B4)0)} = 3,7628$$

$$g_{B(3a(B4)0)} = 23,2930$$

$$g_{D(3b(B4)0)} = 33,8823$$

Cantităţile componenţilor sînt exprimate în $t.10^{-1}$.

Deoarece într-o oră sînt 60 min/2.4 min = 7,5 cicluri, rezultă că debitele orare respective se obţin prin multiplicarea acestor cantităţi cu 7,5.

**Bibliografie**


1. BADEA, L., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 841.
2. BADEA, L., CRAIU, C., CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 1061.


* * *

În cadrul Festivalului naţional „Cîntarea României", Institutul central de chimie — ICECHIM —, Centrul de chimie-Timişoara organizează la Timişoara, în perioada 28—30 iunie 1979, simpozionul:

## IGNIFUGANŢI CU FOSFOR PENTRU FIRE, FIBRE ŞI POLIMERI. STADIUL ACTUAL ŞI PERSPECTIVE

cu următoarea tematică:

1. Compuşi ai fosforului cu proprietăţi ignifugante
2. Ignifugarea firelor, fibrelor naturale şi artificiale, respectiv a ţesăturilor acestora
3. Ignifugarea polimerilor şi a altor materiale

Se va organiza de asemenea o masă rotundă cu beneficiarii şi se vor purta discuţii referitoare la stadiul valorificării cercetărilor iniţiate în ţara noastră privind ignifugarea diferitelor materiale şi prognoza pe anii 1980—1985.

Sînt invitaţi să participe toţi specialiştii din industrie şi din unităţile de cercetare, care lucrează în acest domeniu.

Participanţii sînt rugaţi să transmită, pînă la data de 15 aprilie 1979, titlul lucrării pe care doresc să o susţină şi un scurt rezumat de prezentare a acesteia, pe adresa:

Centrul de chimie — Timişoara, Bd. Mihai Viteazul nr. 24, Timişoara 1900 (telefon 961/12317).

ILIE SIMINICEANU
CONSTANTIN CALISTRU

# Bilanțul termic în procesul global de reformare primară a metanului cu vapori de apă

D.C. 66.012.34:665.644.4

**The paper deals with the possibilities of reducing the specific consumption of marsh gas in the marsh gas primary reforming "overall" process, comprising two chemical processes: the catalytic reforming one and the process of combustion. The optimum values of the heat consumption for different technological parameters were obtained by the computer analysis of the thermic balance of the catalytic process. In order to determine the minimum fuel marsh gas consumption a model of the thermic balance in the overall commercial process is elaborated.**

Procesul de transformare catalitică a metanului cu vapori de apă are, ca sursă de hidrogen, o deosebită importanță actuală și de perspectivă. În prezent, acesta reprezintă principalul procedeu de obținere a hidrogenului, atît în țara noastră, cît și pe plan mondial. Peste 60% din hidrogenul produs se utilizează la sinteza amoniacului, produs intermediar de bază pentru obținerea îngrășămintelor chimice cu azot. În instalațiile moderne de obținere a amoniacului, transformarea catalitică a metanului cu vapori de apă se face în două trepte. Procesul din prima treaptă poate fi definit prin ecuația caracteristică (1) și ecuațiile stoichiometrice (2) și (3) [1]:

$$[CH_4 + H_2O + A'']_g + [K]_s \rightarrow$$
$$[CO + CO_2 + H_2 + CH_4 + H_2O + A'']_g + [K]_s \quad (1)$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \quad (2)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (3)$$

Reacția (2) este puternic endotermă ($\Delta_{R2}H_{298} = 49270$ kcal/kmol), iar reacția (3) este slab exotermă ($\Delta R_3H_{298} = -9838$ kcal/kmol). De aceea, procesul unitar de „reformare" este endoterm, efectul termic global fiind dat de relația [1]:

$$\Delta RH_T = 45185\alpha - 10080\beta + (16{,}25\alpha + 0{,}261\beta)T -$$
$$-(8{,}965\alpha - 2{,}067\beta)\,10^{-3}T^2 + (1{,}425\alpha - 0{,}668\beta)\cdot 10^{-6}T^3. \quad (4)$$

În instalațiile actuale, în funcție de parametrii tehnologici de operare (presiune, temperatură, compoziție inițială, catalizator), se realizează un grad de transformare a metanului ($\alpha$) de 0,6—0,7, iar $\beta = \eta_{CH_4}\cdot\eta_{CO} = 0{,}3 - 0{,}5$. Continuarea transformării metanului are loc, concomitent cu introducerea azotului necesar sintezei, în treapta a doua de „reformare" [2].

Cantitatea de căldură consumată în procesul de reformare catalitică primară este furnizată de către procesul de ardere a unei părți din gazul metan cu oxigenul din aer. Acest gaz metan, numit „gaz metan de combustie", poate fi înlocuit parțial prin valorificarea gazelor de purjă din bucla de sinteză. Procesul global de reformare primară este alcătuit, deci, din două procese chimice componente: procesul de transformare catalitică a metanului care are loc în interiorul tuburilor umplute cu catalizator pe bază de nichel și procesul de ardere a metanului cu oxigenul din aer, care are loc în exteriorul tuburilor. Procesul de ardere se definește prin ecuația caracteristică:

$$[CH_4 + A'']_g + [O_2 + N_2]g \rightarrow$$
$$[CO_2 + H_2O + CH_4 + O_2 + N_2 + A'']_g \quad (5)$$

și ecuația stoichiometrică:

$$CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O \quad (6)$$

Prin urmare, în instalațiile de obținere a amoniacului, gazul metan este folosit atît ca materie primă, cît și ca sursă de energie termică. De aceea, reducerea consumului de metan în aceste instalații de mare capacitate are o deosebită importanță economică în conjunctura energetică actuală.

În această lucrare se evidențiază condițiile de operare care minimalizează consumul de căldură în reactorul industrial de reformare primară a metanului și se elaborează un model de bilanț al procesului global care permite determinarea consumurilor specifice minime de gaz metan combustibil.

## 1. Bilanțul termic al procesului de reformare catalitică

Ecuația bilanțului termic în procesul de reformare catalitică primară a metanului, definit prin ecuațiile (1), (2) și (3), este [1]:

$$\Delta H_c = 41.100\alpha - 10.320\beta + \left(32{,}50\alpha + 0{,}522\beta + \right.$$
$$\left. + 3{,}422 + 7{,}219\dot{x}^0_{H_2O}\right) T - \left(19{,}93\alpha - 4{,}134\beta - \right.$$
$$\left. - 8{,}922 - 1{,}187\dot{x}^0_{H_2O}\right) 10^{-3}T^2 + \left(2{,}85\alpha - \right.$$

$$- 1{,}336\beta - 1{,}388 + 0{,}089\dot{x}^0_{H_2O})\cdot 10^{-6}T^3 -$$
$$- (3{,}422 + 7{,}219\dot{x}^0_{H_2O})\,T_0 - (8{,}922 - 1{,}187\dot{x}^0_{H_2O})\cdot$$
$$\cdot 10^{-3}T_0^2 + (1{,}388 - 0{,}089\dot{x}^0_{H_2O})\cdot 10^{-6}T_0^3 \qquad (7)$$

unde:

$\Delta H_c$ este cantitatea de căldură consumată în proces, raportată la un mol de metan inițial kcal/kmol,;

$\alpha$ — gradul de transformare a metanului ($\eta_{CH_4}$) în reacția (2);

$\beta$ — produsul dintre gradul de transformare a metanului ($\eta_{CH_4}$) în reacția (2) și gradul de transformare a oxidului de carbon ($\eta_{CO}$) în reacția (3);

$T$ — temperatura la ieșirea din tuburile cu catalizator, K;

$T_0$ — temperatura la intrarea în tuburile cu catalizator, K;

$\dot{x}^0_{H_2O}$ — raportul molar inițial $n^0_{H_2O}/n^0_{CH_4}$.

Gradele de transformare real și teoretic se determină experimental și, respectiv, pe baza modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru constituit din ecuațiile [1]:

$$K_{p_2} = \frac{(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta)^3 p^2}{(1 - \alpha)\left(\dot{x}^0_{H_2O} - \alpha - \beta\right)\left(1 + \dot{x}^0_{H_2O} + \dot{x}^0_{A''} + 2\alpha\right)^2} \qquad (8)$$

$$K_{p_3} = \frac{\beta(3\alpha + \beta)}{(\alpha - \beta)\left(\dot{x}^0_{H_2O} - \alpha - \beta\right)} \qquad (9)$$

$$\lg K_{p_2} = \lg \frac{p_{CO}\,p^3_{H_2}}{p_{CH_4}\,p_{H_2O}} = -\frac{11\,650}{T} + 13{,}076 \qquad (10)$$

$$\lg K_{p_3} = \lg \frac{p_{CO_2}\,p_{H_2}}{p_{CO}\,p_{H_2O}} = \frac{1910}{T} - 1{,}764 \qquad (11)$$

În lucrări anterioare [1, 2, 3] s-a demonstrat, prin metoda comparării bilanțurilor teoretice cu cele reale, că procesul industrial decurge foarte aproape de echilibru și, deci, modelul matematic dat poate fi folosit la analiza procesului real. Sistemul de ecuații (7—11) exprimă dependența consumului de căldură în proces, $\Delta H_c$, de parametrii $P$, $T$, $\dot{x}^0_{H_2O}$ și $T_0$:

$$\Delta H_c = F\left(P,\ T,\ \dot{x}^0_{H_2O},\ T_0\right) \qquad (12)$$

O mărime mai sugestivă este $\Delta H^*_c$, reprezentînd consumul de căldură în proces raportat la un mol de hidrogen rezultat din procesul de reformare primară. Pe baza ecuațiilor de bilanț de masă [1]:

$$n_{H_2} = n^0_{CH_4}(3\alpha + \beta) \qquad (13)$$

$$n_{CO} = n^0_{CH_4}(\alpha - \beta) \qquad (14)$$

și considerînd că în procesele ulterioare $n_{CO}$ se transformă într-un număr egal de moli de hidrogen, prin conversie catalitică cu vapori de apă, se obține relația dintre $\Delta H_c$ și $\Delta H^*_c$:

$$\Delta H^*_c = \frac{\Delta H_c}{4\alpha} \qquad (15)$$

Sistemul ecuațiilor (7—11) împreună cu ecuația (15) s-au rezolvat prin metoda Newton-Rophson cu amortizarea corecțiilor, algoritmul conceput fiind programat în limbaj FORTRAN pentru calculatorul FELIX C 256. Parametrii $P$, $T$, $\dot{x}^0_{H_2O}$ și $T_0$ au luat valori în intervalele: $P = 1 - 100$ at, $T = 800 - 1300$ K, $\dot{x}^0_{H_2O} = 1 - 10$, $T_0 = 720 - 800$ K.

**Tabelul 1**

VARIAȚIA MĂRIMILOR $\Delta H_c$ ȘI $\Delta H^*_c$ CU $T$ ȘI $\dot{x}^0_{H_2O}$ LA $T_0 = 720$ K ȘI $P = 20$ at

| $\dot{x}^0_{H_2O}$ \ $T$, K | | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | $\Delta H_c$ | 21 599,67 | 36 068,30 | 54 500,80 | 70 955,20 | 80 511,56 |
| | $\Delta H^*_c$ | 21 522,19 | 20 629,32 | 20 078,40 | 20 132,56 | 20 739,27 |
| 3 | $\Delta H_c$ | 28 242,39 | 45 671,39 | 64 735,54 | 79 265,76 | 88 325,43 |
| | $\Delta H^*_c$ | 21 791,76 | 20 915,63 | 20 346,85 | 20 928,912 | 22 324,69 |
| 4 | $\Delta H_c$ | 34 073,77 | 54 200,15 | 74 266,42 | 87 085,76 | 95 076,08 |
| | $\Delta H^*_c$ | 22 189,22 | 21 355,46 | 21 367,94 | 22 380,18 | 23 893,26 |
| 6 | $\Delta H_c$ | 45 976,86 | 68 787,67 | 87 610,24 | 99 234,77 | — |
| | $\Delta H^*_c$ | 22 951,71 | 22 435,64 | 23 206,78 | 25 041,57 | — |
| 8 | $\Delta H_c$ | 55 935,40 | 80 361,32 | 97 969,71 | 110 267,90 | — |
| | $\Delta H^*_c$ | 23 537,87 | 23 541,52 | 25 156,56 | 27 680,46 | — |

**Tabelul 2**

VARIAȚIA MĂRIMILOR $\Delta H_c$ ȘI $\Delta H_c^*$ CU $T$ ȘI $\dot{x}^0_{H_2O}$ LA $T_0 = 720$ K ȘI $P = 30$ at

| $\dot{x}^0_{H_2O}$ \ $T$, K | | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | $\Delta H_c$ | 19 620,34 | 32 412,94 | 48 118,44 | 66 761,46 | 78 860,20 |
| | $\Delta H_c^*$ | 22 942,41 | 21 741,97 | 20 334,02 | 20 585,06 | 20 964,54 |
| 3 | $\Delta H_c$ | 26 281,97 | 41 451,01 | 55 613,24 | 77 466,19 | 87 461,55 |
| | $\Delta H_c^*$ | 23 703,10 | 22 020,29 | 20 702,50 | 21 477,82 | 22 389,30 |
| 4 | $\Delta H_c$ | 31 571,50 | 49 662,16 | 68 553,22 | 88 637,17 | 94 711,43 |
| | $\Delta H_c^*$ | 23 624,28 | 22 443,13 | 21 703,44 | 23 439,06 | 23 950,89 |
| 6 | $\Delta H_c$ | 42 477,89 | 64 258,47 | 84 981,96 | 98 608,21 | — |
| | $\Delta H_c^*$ | 24 468,83 | 23 469,12 | 23 663,94 | 25 157,72 | — |
| 8 | $\Delta H_c$ | 52 637,52 | 76 962,61 | 93 422,70 | 110 580,95 | — |
| | $\Delta H_c^*$ | 25 325,98 | 24 651,70 | 24 625,39 | 27 896,30 | — |

**Tabelul 3**

VARIAȚIA MĂRIMILOR $\Delta H_c$ ȘI $\Delta H_c^*$ CU $T$ ȘI $\dot{x}^0_{H_2O}$ LA $T_0 = 720$ K ȘI $P = 40$ at

| $\dot{x}^0_{H_2O}$ \ $T$, K | | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | $\Delta H_c$ | 18 394,85 | 30 125,24 | 46 046,82 | 63 295,77 | 76 974,24 |
| | $\Delta H_c^*$ | 24 114,90 | 22 677,83 | 21 622,28 | 21 025,70 | 21 184,01 |
| 3 | $\Delta H_c$ | 24 220,25 | 38 737,73 | 57 079,79 | 74 846,27 | 86 526,21 |
| | $\Delta H_c^*$ | 24 425,42 | 22 948,89 | 21 987,59 | 21 823,61 | 22 509,42 |
| 4 | $\Delta H_c$ | 29 755,61 | 46 223,59 | 66 630,57 | 83 689,14 | 94 218,48 |
| | $\Delta H_c^*$ | 24 837,73 | 23 144,19 | 22 605,02 | 22 865,88 | 24 027,97 |
| 6 | $\Delta H_c$ | 40 221,74 | 61 042,39 | 82 580,23 | 97 818,56 | 108 379,23 |
| | $\Delta H_c^*$ | 25 723,80 | 24 377,95 | 24 185,86 | 25 307,50 | 27 280,31 |
| 8 | $\Delta H_c$ | 50 087,24 | 73 867,22 | 95 440,83 | 110 207,53 | 121 849,60 |
| | $\Delta H_c^*$ | 26 608,18 | 25 513,68 | 25 983,02 | 27 985,66 | 30 554,06 |

Aceste intervale includ condițiile de funcționare a diferitelor reactoare industriale moderne de reformare.

O parte din rezultatele obținute sînt redate în această lucrare sub forma tabelelor 1—4 și a diagramelor din figurile 1—5.

Atît din tabele, cît și din diagrame se remarcă existența unui minim al variației consumului specific de căldură $\Delta H_c^*$ cu temperatura. Temperatura optimă corespunzătoare nu are o valoare fixă însă, ci depinde de ceilalți parametri. Astfel, la $P$ și $T_0$ constante, valoarea optimă a temperaturii se deplasează spre valori mai mici pe măsură ce crește excesul de abur, $\dot{x}^0_{H_2O}$; iar la condiții inițiale date ($\dot{x}^0_{H_2O}$, $T_0$), creșterea presiunii de lucru duce la creșterea valorii temperaturii ce minimalizează consumul specific de căldură. Evident, creșterea temperaturii de preîncălzire a amestecului inițial gaz — abur duce la

Tabelul 4

VARIAȚIA MĂRIMILOR $\Delta H_c$ ȘI $\Delta H_c^*$ CU $T$ ȘI $\dot{x}^0_{H_2O}$ LA $T_0 = 720$ K ȘI $P = 50$ at

| $\dot{x}^0_{H_2O}$ \ $T$, K | | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | $\Delta H_c$ | 17 539,77 | 28 522,96 | 43 369,97 | 60 447,70 | 75 097,73 |
| | $\Delta H_c^*$ | 25 128,61 | 23 495,02 | 22 177,32 | 21 444,48 | 21 403,07 |
| 3 | $\Delta H_c$ | 24 122,00 | 36 804,93 | 54 329,95 | 72 442,79 | 86 159,17 |
| | $\Delta H_c^*$ | 26 542,69 | 23 763,51 | 22 581,02 | 22 175,46 | 22 832,08 |
| 4 | $\Delta H_c$ | — | 44 828,00 | 63 915,50 | 84 061,37 | 93 639,87 |
| | $\Delta H_c^*$ | — | 24 363,04 | 23 171,22 | 23 764,95 | 24 121,55 |
| 6 | $\Delta H_c$ | 38 618,37 | 58 628,18 | 80 798,05 | 96 913,13 | 108 071,44 |
| | $\Delta H_c^*$ | 26 810,86 | 25 188,25 | 24 636,90 | 25 484,67 | 27 304,55 |
| 8 | $\Delta H_c$ | 48 233,87 | 71 422,50 | 93 800,20 | 109 746,00 | — |
| | $\Delta H_c^*$ | 27 726,98 | 26 300,6 | 26 371,73 | 28 093,89 | — |

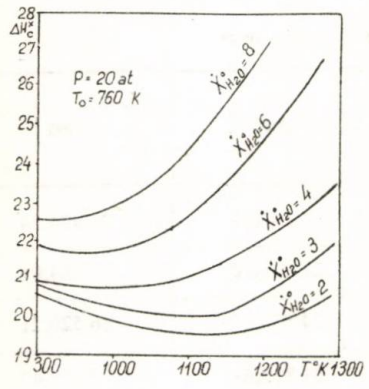



Fig. 1. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 30 at.

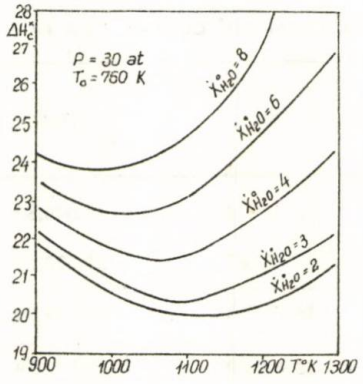



Fig. 2. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 20 at.

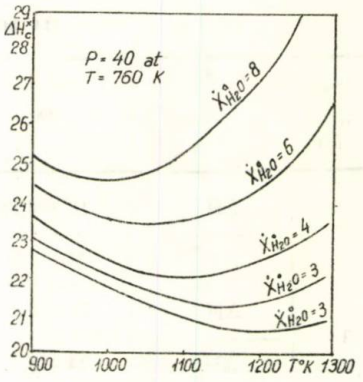



Fig. 3. Variația consumului de căldură specific, $\Delta H^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 40 at.

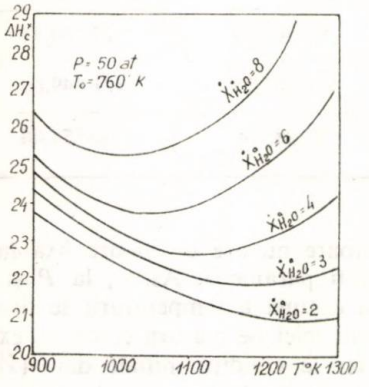



Fig. 4. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H_c^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 50 at.

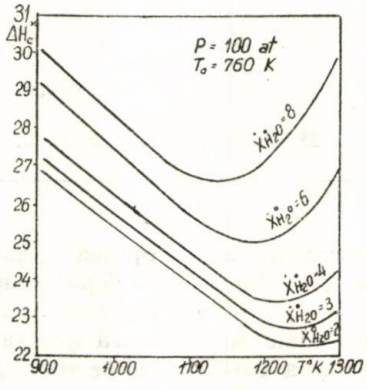



Fig. 5. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H_c^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 100 at.

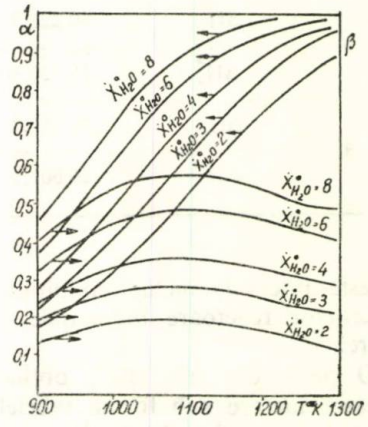



Fig. 6. Variația gradelor de transformare teoretice α și β cu temperatura și compoziția inițială la $P = 40$ at.

Tabelul 4

VARIAȚIA MĂRIMILOR $\Delta H_c$ ȘI $\Delta H_c^*$ CU $T$ ȘI $\dot{x}^0_{H_2O}$ LA $T_0 = 720$ K ȘI $P = 50$ at

| $\dot{x}^0_{H_2O}$ \ $T$, K | | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | $\Delta H_c$ | 17 539,77 | 28 522,96 | 43 369,97 | 60 447,70 | 75 097,73 |
| | $\Delta H_c^*$ | 25 128,61 | 23 495,02 | 22 177,32 | 21 444,48 | 21 403,07 |
| 3 | $\Delta H_c$ | 24 122,00 | 36 804,93 | 54 329,95 | 72 442,79 | 86 159,17 |
| | $\Delta H_c^*$ | 26 542,69 | 23 763,51 | 22 581,02 | 22 175,46 | 22 832,08 |
| 4 | $\Delta H_c$ | — | 44 828,00 | 63 915,50 | 84 061,37 | 93 639,87 |
| | $\Delta H_c^*$ | — | 24 363,04 | 23 171,22 | 23 764,95 | 24 121,55 |
| 6 | $\Delta H_c$ | 38 618,37 | 58 628,18 | 80 798,05 | 96 913,13 | 108 071,44 |
| | $\Delta H_c^*$ | 26 810,86 | 25 188,25 | 24 636,90 | 25 484,67 | 27 304,55 |
| 8 | $\Delta H_c$ | 48 233,87 | 71 422,50 | 93 800,20 | 109 746,00 | — |
| | $\Delta H_c^*$ | 27 726,98 | 26 300,6 | 26 371,73 | 28 093,89 | — |

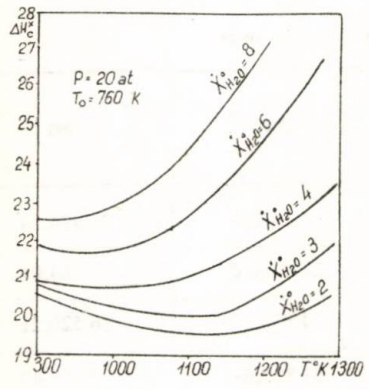



Fig. 1. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 30 at.

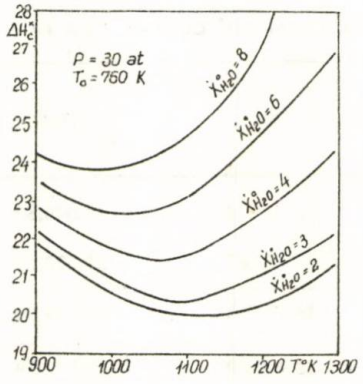



Fig. 2. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 20 at.

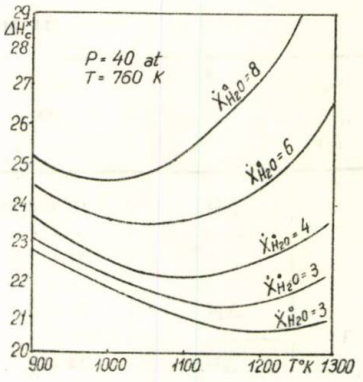



Fig. 3. Variația consumului de căldură specific, $\Delta H^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 40 at.

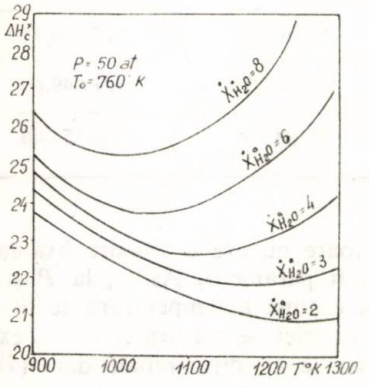



Fig. 4. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H_c^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 50 at.

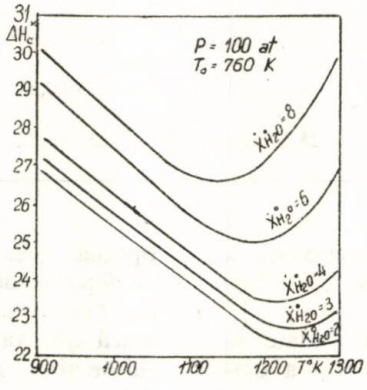



Fig. 5. Variația consumului specific de căldură, $\Delta H_c^*$, la $T_0 = 760$ K și P = 100 at.

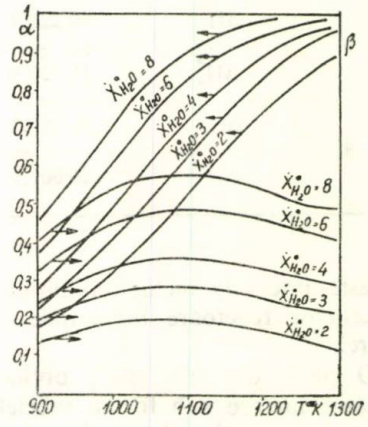



Fig. 6. Variația gradelor de transformare teoretice α și β cu temperatura și compoziția inițială la $P = 40$ at.

reducerea consumului de căldură în reformer. Dar variațiile de 20—40° ale temperaturii $T$, posibile în reactoarele industriale, au o influență redusă asupra valorii absolute a mărimii $\Delta H_c^*$.

Existența valorilor optime ale temperaturii, găsite prin analiza procesului pe baza modelului matematic, poate fi atribuită caracterului termic opus al celor două reacții (2) și (3). În acest sens se poate remarca faptul că minimul consumului de căldură din diagramele $\Delta H^* - T$ corespunde aproximativ cu maximul variației lui $\beta$ cu temperatura, așa cum se vede din figura 6.

Pentru determinarea consumului specific de metan, combustibil corespunzător valorilor minime ale mărimii $\Delta Hc$, este necesară elaborarea bilanțului termic în procesul component de ardere și apoi în procesul global de reformare primară.

## 2. Bilanțul procesului de ardere

Procesul de ardere a gazului metan cu oxigenul din aer s-a definit prin ecuația caracteristică (5) și ecuația stoichiometrică independentă (6). Prin definirea gradului de transformare a metanului în reacția (6) și considerînd toate inertele sub formă de azot, se obțin ecuațiile primare de bilanț ale componenților din tabelul 5.

**Tabelul 5**

ECUAȚIILE DE BILANȚ ALE COMPONENTELOR ÎN PROCESUL DE ARDERE

| Component | $n_{Ai}$, kmol/h | $x_{Ai}$, kmol/kmol |
|---|---|---|
| $CH_4$ | $n_{CH_4} = n^0_{CH_4}(1 - \eta_{CH_4})$ | $x_{CH_4} = \frac{1 - \eta_{CH_4}}{1 + \dot{x}^0_{O_2} + \dot{x}^0_{A''}}$ |
| $O_2$ | $n_{O_2} = n^0_{CH_4}(\dot{x}^0_{O_2} - 2\eta_{CH_4})$ | $x_{O_2} = \frac{\dot{x}^0_{O_2} - 2\eta_{CH_4}}{1 + \dot{x}^0_{O_2} + \dot{x}^0_{A''}}$ |
| $CO_2$ | $n_{CO_2} = n^0_{CH_4}\eta_{CH_4}$ | $x_{CO_2} = \frac{\eta_{CH_4}}{1 + \dot{x}^0_{O_2} + \dot{x}^0_{A''}}$ |
| $H_2O$ | $n_{H_2O} = 2n^0_{CH_4}\eta_{CH_4}$ | $x_{H_2O} = \frac{2\eta_{CH_4}}{1 + \dot{x}^0_{O_2} + \dot{x}^0_{A''}}$ |
| A'' | $n_{A''} = n^0_{CH_4}\dot{x}^0_{A''}$ | $x_{A''} = \frac{\dot{x}^0_{A''}}{1 + \dot{x}^0_{O_2} + \dot{x}^0_{A''}}$ |
| Total | $n_T = n^0_{CH_4}(1 + \dot{x}^0_{O_2} + \dot{x}^0_{A''})$ | $\sum x_{Ai} = 1$ |

Studiul echilibrului chimic cu ajutorul datelor termodinamice din tabelul (6) a dus la concluzia că reacția (6) este practic ireversibilă și, deci, gradul teoretic de transformare a metanului este egal cu unitatea ($\eta_{CH_4} = 1{,}0$). În aceste condiții, termenii ecuației de bilanț în procesul de ardere:

$$\Delta H_a = \Delta H_o + \Delta H_R - \Delta H - \Delta H_p \qquad (16)$$

**Tabelul 6**

DATE TERMODINAMICE

| Component | $H^0_f$, cal/mol | $S^0_m$, cal/mol grd. | $Cp(T)$ cal/mol grd. |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | −17 889,0 | 44,500 | $3{,}422 + 17{,}845 \cdot 10^{-3}T - 4{,}165 \cdot 10^{-6}T^2$ |
| $O_2$ | 0,0 | 49,003 | $6{,}13 + 2{,}99 \cdot 10^{-3}T - 0{,}806 \cdot 10^{-6}T^2$ |
| $CO_2$ | −94 051,8 | 51,061 | $6{,}85 + 8{,}533 \cdot 10^{-3}T - 2{,}475 \cdot 10^{-6}T^2$ |
| $H_2O$ | −57 797,9 | 45,106 | $6{,}89 + 3{,}28310^{-3}T - 0{,}343 \cdot 10^{-6}T^2$ |
| (A'')N | — | — | $6{,}30 + 1{,}81910^{-3}T - 0{,}345 \cdot 10^{-6}T^2$ |

se concretizează astfel:

$$\Delta H_o = n^0_{CH_4}\left[\int_{298}^{Ta_0} C_{pCH_4}\,dT + \dot{x}^0_{O_2}\left(\int_{288}^{Ta_0} C_{pO_2}\,dT + 3{,}7619\int_{298}^{Ta_0} C_{p_{N_2}}\,dT\right)\right] \qquad (17)$$

sau:

$$\Delta H_0 = n^0_{CH_4}\left[F_1\left(Ta_0, \dot{x}^0_{O_2}\right)\right] \qquad (17')$$

$$\Delta H = n^0_{CH_4}\left[\int_{298}^{Ta} C_{pO_2}\,dT + 2\int_{298}^{Ta} C_{p_{H_2O}}\,dT + \left(\dot{x}^0_{O_2} - 2\right)\int_{298}^{Ta} C_{pO_2}\,dT + 3{,}7619\dot{x}^0_{O_2}\int_{298}^{Ta} C_{p_{N_2}}\,dT\right] \qquad (18)$$

sau:

$$\Delta H = n^0_{CH_4}\left[F_2\left(Ta, x^0_{O_2}\right)\right] \qquad (18')$$

iar cantitatea de căldură produsă în procesul de ardere este:

$$\Delta H_R = n^0_{CH_4}(-\Delta_R H_T) = n^0_{CH_4}\left(\Delta_R H_{298} + \int_{298}^{Ta}\sum \nu_i C_{pi}\,dT\right) \qquad (19)$$

Pe baza datelor din tabelul (6), ecuația (19) devine:

$$\Delta H_{T_a} = n^0_{CH_4}\left(-192{\cdot}863{,}364 + 4{,}93T_a - 4{,}363\cdot 10^{-3}T_a^2 + 0{,}872\cdot 10^{-6}T_a^6\right) \qquad (20)$$

sau:

$$\Delta H_R = n^0_{CH_4}[F_3(Ta)] \qquad (20')$$

Înlocuind ecuațiile (17'), (18'), și (20') în ecuația (16) și neglijînd pierderile, se obține:

$$\Delta H_a = n^0_{CH_4}\left[F_1\left(T_{ao}, \dot{x}^0_{H_2O}\right) + F_3(T_a) - F_2\left(T_a, \dot{x}^0_{O_2}\right)\right] \quad (21)$$

Final ecuația (21) devine:

$$\Delta H_a/n^0_{CH_4} = F\left(T_a, T_{ao}, \dot{x}^0_{O_2}\right) = 195\cdot748{,}862 -$$

$$- 13{,}3T_a - 0{,}1965\cdot10^{-3}\cdot T_a^2 - 0{,}3557\cdot10^{-6}\cdot T_a^3 -$$

$$- \dot{x}^0_{O_2}\left[29{,}83(T_a - T_{ao}) + 4{,}916\cdot10^{-3}\left(T_a^2 - T_{a0}^2\right) -\right.$$

$$\left. - 0{,}701\cdot10^{-6}\left(T_a^3 - T_{a0}^3\right)\right] \quad (22)$$

## 3. Bilanțul procesului global de reformare

Cantitatea de căldură cedată în procesul de ardere ($\Delta H_a$) trebuie să fie egală cu cantitatea de căldură consumată în procesul catalitic de reformare ($\Delta H_c$). Pe baza acestei egalități, din ecuația (22) rezultă consumul specific de metan combustibil:

$$\left(n^0_{CH_4}\right)_a = \frac{\Delta H_c}{F\left(T_a, T_{ao}, \dot{x}^0_{O_2}\right)} \quad (23)$$

Prin rezolvarea simultană a ecuațiilor (7—12), (22) și (23) se determină consumurile specifice minime de gaz metan combustibil la valorile optime atîtale parametrilor procesului catalitic de reformare ($T$, $T_0$, $\dot{x}^0_{H_2O}$, $P$), cît și ale parametrilor procesului de ardere ($T_a$, $T_{a0}$, $\dot{x}^0_{O_2}$)

Din ecuațiile (7) și (22) rezultă raportul optim dintre consumul de gaz metan combustibil și cel de gaz metan „tehnologic":

$$\frac{\left(n^0_{CH_4}\right)_a}{\left(n^0_{CH_4}\right)_{tehn.}} = \frac{\Delta H_c}{F\left(T_a, T_{a0}, \dot{x}^0_{O_2}\right)} \quad (24)$$

## 4. Concluzii

S-a efectuat analiza pe calculator a bilanțului termic la echilibru în procesul de reformare catalitică primară a metanului și s-au determinat parametrii optimi ai procesului la care consumul de căldură în proces ($\Delta H_c$) este minim.

S-au stabilit ecuațiile de bilanț termic în procesul de ardere, precum și în procesul global de reformare care permit determinarea consumurilor specifice minime de gaz metan combustibil în instalațiile industriale actuale.

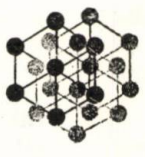
Optimizarea procesului printr-o metodă aplicată funcțiilor scop $\Delta H^*$ și $(n^0_{CH_4})_a$ va evidenția noi căi de reducere a consumurilor specifice de metan. O altă direcție de cercetare în vederea perfecționării acestui proces o constituie analiza posibilităților de înlocuire a gazului metan de ardere cu alte surse mai ieftine.

### Notații și indici

$\alpha = \eta_{CH_4}$ — gradul de transformare a metanului în reacția (2)
$\beta = \eta_{CH_4}\,\eta_{CO}$.
$\eta_{CO}$ — gradul de transformare a oxidului de carbon în reacția (3).
$T$ — temperatura masei de reacție la ieșirea din tuburile cu catalizator în procesul de reformare.
$T_0$ — temperatura masei de reacție la intrarea în tuburile de reformare.
$\dot{x}^0_{H_2O}$ — raportul molar inițial, $n^0_{H_2O}/n^0_{CH_4}$, în procesul de reformare.
$T_a$ — temperatura gazelor de ardere la ieșirea din zona de radiație.
$T_{ao}$ — temperatura cu care intră amestecul combustibil — metan—aer în arzătoarele din cuptorul de reformare.
$\Delta H_c$ — cantitatea de căldură consumată în procesul catalitic de reformare raportată la un mol de metan intrat, kcal/kmol metan
$\Delta H_c^*$ — cantitatea de căldură raportată la un mol de $H_2$ produs, kcal/kmol $H_2$
$n$ — număr de moli de component la un moment dat.
$\Delta H_0$ — entalpia inițială a gazelor de ardere, kcal/h.
$\Delta H$ — entalpia finală la ieșirea din zona de radiație a gazelor de ardere.
$\Delta H_R$ — entalpia produsă de reacția (6).
$\Delta H_p$ — căldura pierdută în cuptorul de reformare.
$C_p$ — căldura specifică a componentelor, kcal/kmol grd.
$F_1$, $F_2$, $F_3$, $F_4$ — funcții definite prin ecuațiile (16′), (17′), (18′) și (21).
$H_f$ — căldura de formare.
$\Delta R_i H_T$ — efectul termic al reacției $R_i$ la temperatura $T$.

### Bibliografie


1. CALISTRU, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. și PETRILĂ, C. Rev. Chimie, 24, nr. 11, 1973. p. 880.
2. CALISTRU, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. și PETRILĂ, C. Rev. Chimie, 26, nr. 12, 1975, p. 1003.
3. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C. Modelarea proceselor de reformare. Lucrare prezentată la cel de-al II-lea Simpozion de inginerie a proceselor chimice, Piatra-Neamț, 12—14 octombrie, 1978.
4. * * * Manualul inginerului chimist, II, Ed. tehnică, București, 1952.
5. OZMEN, S. și LEPRINCE, P. Revue de l'Institute Français du Pétrole, 31, nr. 5, 1976, p. 877.

RAUL MIHAIL
GRIGORE BOZGA
VASILE SIMA

# Control optimal al regimului dinamic al unui reactor R

D.C. 66.023–52

**Optimal control of a continuous astirred tank reactor implies the determination of the control policies required to translate it from an operating point into another in optimum conditions.**
**The aim of this paper is to present several algorithms that can be used in this domain.**
**One of these algorithms is then applied to a particular case.**

Tendința tehnologică actuală pentru reactoare de mare capacitate impune o exigență deosebită în conducerea acestora, atît din considerente economice, cît și pentru menținerea siguranței și stabilității în funcționare, mai ales cînd au loc reacții puternic exoterme.

În această lucrare sînt enumerate unele metode utilizabile în optimizarea dinamică a reactorului cu recirculare continuu (R). Un algoritm considerat mai eficient, este prezentat mai pe larg în ultima parte a lucrării.

Întrucît reactorul cu recirculare prezintă (în cazul ideal) o amestecare macroscopică perfectă, parametrii săi (concentrații, temperaturi etc.) au o valoare constantă în tot spațiul de reacție. Reactorul poate fi asimilat astfel cu un sistem cu parametri concentrați.

## 1. Modelul matematic al reactorului

Modelul dinamic al reactorului cu recirculare, continuu, se obține din ecuațiile bilanțului masic și termic al acestuia [1]:

$$V\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tau} = D_v \cdot \Delta \mathbf{c} + v_R \cdot V \qquad (1)$$

$$V\rho\, C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = D_v \rho C_p\, \Delta T - K_T\, S_T\, \Delta T_m + v_R \cdot V(\Delta H) \qquad (2)$$

Ecuația (1) reprezintă acumularea unei specii chimice în reactor, în timp ce ecuația (2) reprezintă acumularea de căldură. În definirea modelului, s-a presupus (din motive de simplitate) că proprietățile fizice ale reactanților nu depind de temperatură.

Ca variabile de stare ale reactorului se consideră de obicei concentrațiile speciilor chimice (exprimate prin componentele vectorului **c**) și temperatura masei de reacție, $T$.

Ca variabile de comandă se utilizează cel mai adesea debitul de agent de răcire (exprimat prin intermediul diferenței medii de temperatură $\Delta T_m$) și debitele de alimentare cu reactanți.

Studiile de stabilitate a funcționării reactorului în cazul reacțiilor exoterme, arată că există anumite puncte de funcționare în regim staționar, la care acesta devine autoterm.

Valorile concentrației și temperaturii ce corespund acestor stări se obțin din ecuațiile (1) — (2) în care se introduc condițiile de staționaritate:

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \tau} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial \tau} = 0.$$

Operarea reactorului se face de obicei în punctul de funcționare staționară care corespunde conversiei maxime a reactanților în produși.

## 2. Optimizarea dinamică a reactorului

Funcționarea tranzitorie (nestaționară) a reactorului cu recirculare este descrisă, după cum s-a văzut la paragraful anterior, de un model dinamic neliniar.

În literatura de inginerie chimică, au apărut numeroși algoritmi de optimizare aplicabili sistemelor neliniare cu parametri concentrați.

Majoritatea acestor algoritmi sînt variante ale programării dinamice sau ale principiului maximului.

Programarea dinamică prezintă dezavantajul unui consum însemnat de memorie calculator, însă poate să trateze probleme de complexitate ridicată, fiind puțin afectată de complexitatea modelului sau de prezența restricțiilor, factori ce constituie impedimente serioase în aplicarea principiului maximului. Au apărut astfel algoritmi de optimizare iterativi, în care necesarul de memorie este mai redus, dar care implică un timp de calcul mai ridicat.

Cei mai mulți dintre acești algoritmi calculează iterativ traiectoria de comandă pornind de la una inițial aleasă, pînă cînd sînt îndeplinite anumite condiții finale.

Reactorul se va considera descris de o ecuație matricială de forma:

$$\dot{\mathbf{x}}_{(\tau)} = \mathbf{f}(\mathbf{x}_{(\tau)}, \mathbf{u}_{(\tau)}) \qquad (3)$$

cu condiţiile iniţiale:

$$\mathbf{x}_{(\tau)} = \mathbf{x}_0 \tag{4}$$

în care vectorul de stare $\mathbf{x}_{(\tau)}$ este $n$-dimensional iar cel de control $\mathbf{u}_{(\tau)}$, $l$-dimensional.

Problema de optimizare va consta în a minimaliza indicele de performanţă:

$$I = \int_{\tau_0}^{\tau_f} J(\mathbf{x}_{(\tau)}, \mathbf{u}_{(\tau)})\, d\tau, \tag{5}$$

prin alegerea corespunzătoare a traiectoriei de comandă $\mathbf{u}_{(\tau)}$. Pentru a determina această traiectorie optimă, metodele de optimizare derivate din principiul maximului, utilizează în calcul expresia Hamiltonianului:

$$H = \mathbf{z}^T \mathbf{f} + J \tag{6}$$

unde:

$\mathbf{z}$ — vector adjunct $n$-dimensional, dat de ecuaţia:

$$\dot{\mathbf{z}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} = -\left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}}\right)^T \mathbf{z} - \frac{\partial J}{\partial \mathbf{x}} \tag{7}$$

cu condiţia finală:

$$\mathbf{z}_{(\tau_f)} = 0 \tag{8}$$

Comanda optimă (conform principiului maximului) satisface ecuaţia:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}} = 0 \tag{9}$$

Una dintre dificultăţile de rezolvare a acestei probleme de optimizare constă în prezenţa condiţiilor limită în punctul iniţial ($\tau_0$) pentru ecuaţia (3) şi în punctul final ($\tau_f$) pentru ecuaţia (7) (problemă cu valori limită bilocale).

În continuare se vor enumera cîteva dintre metodele de optimizare considerate mai importante.

2.1. *Cîteva metode de optimizare*

2.1.1. *Metode de gradient* [4]

Metodele de gradient sînt metode iterative, în care îmbunătăţirile comenzii se realizează pe direcţia gradientului indicelui de performanţă sau al Hamiltonianului, în raport cu variabila de comandă. În acest fel, se asigură direcţiile de evoluţie cele mai rapide.

Se citează dintre aceste metode, cea a pantei maxime şi cea a proiecţiei gradientului. În metoda pantei maxime, iteraţiile se execută pe direcţia gradientului Hamiltonianului. Condiţia finală a calculului iterativ este ca norma vectorului $\frac{\partial H}{\partial U}$ să fie suficient de mică:

$$\left\| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}} \right\| \leqslant \gamma; \quad (\gamma - \text{limită aleasă suficient de mică})$$

Convergenţa iniţială a metodei este bună, însă este nesatisfăcătoare în jurul optimului.

Metoda proiecţiei gradientului este aplicabilă problemelor de optimizare cu restricţii liniare asupra variabilelor de stare şi control. Iteraţiile se execută tot pe direcţia gradientului pînă se atinge o limită-restricţie (care poate fi considerată ca un hiperplan). Din acest moment, iteraţiile se execută substituind gradientul cu proiecţia sa pe hiperplanul limită.

2.1.2. *Metoda primei variaţii combinată cu cea de-a doua variaţie* [2]

Metodele de gradient numite şi metode ale primei variaţii (întrucît utilizează derivate de ordinul întîi ale indicelui de performanţă) necesită un număr excesiv de mare de iteraţii, datorită convergenţei slabe în jurul optimului.

Pentru a mări viteza şi precizia atingerii optimului, se ia în consideraţie nu numai gradientul ci şi curbura funcţiei, prin intermediul derivatelor de ordinul doi ale indicelui de performanţă. Un dezavantaj al acestei metode este dependenţa puternică a convergenţei de alegerea traiectoriei de comandă iniţiale.

Convergenţa în jurul punctului de optim a metodei fiind bună, s-a imaginat o metodă combinată în care primele iteraţii se execută prin metoda primei variaţii. Se asigură astfel o convergenţă bună, pornind din aproape orice condiţii iniţiale.

2.1.3. *Metoda variaţiei extremalelor* [4]

Traiectoria de comandă $\mathbf{u}_{(\tau)}$ ce extremizează indicele de performanţă (5) satisfăcînd în acelaşi timp ecuaţiile (3) — (9) este denumită traiectorie extremală.

Dacă $\mathbf{u}_{(\tau)}$ se poate explicita din ecuaţia (9), pentru evaluarea comenzii optime apare necesitatea integrării ecuaţiilor (3) şi (7). Pentru aceasta este însă nevoie de cunoaşterea lui $\mathbf{z}_{(\tau_0)}$ sau a lui $\mathbf{x}_{(\tau_f)}$.

Algoritmul variaţiei extremalelor determină iterativ valoarea limită $\mathbf{z}_{(\tau_0)}$ sau $\mathbf{x}_{(\tau_f)}$ pornind de la valori iniţiale arbitrar alese $\mathbf{z}^0_{(\tau_0)}$ sau $\mathbf{x}^0_{(\tau_f)}$ şi continuînd pînă cînd $\mathbf{z}_{(\tau_f)}$ calculat prin integrarea directă a ecuaţiei (9) sau $\mathbf{x}_{(\tau_0)}$ calculat din integrarea inversă a ecuaţiei (3) coincid cu cele iniţiale.

Convergenţa metodei depinde în mare măsură de alegerea valorii iniţiale.

2.1.4. *Metoda cvasiliniarizării* [4]

Metoda constă în aproximări succesive a soluţiei sistemului de ecuaţii neliniare, printr-o secvenţă de soluţii ale sistemului de ecuaţii, obţinut prin liniarizarea acestuia în jurul unei traiectorii aleasă iniţial. Procedura se consideră terminată, cînd două soluţii consecutive sînt suficient de apropiate. Şi în acest caz, alegerea traiectoriei iniţiale este importantă în asigurarea convergenţei. Convergenţa este bună în jurul optimului.

2.1.5. *Metoda metricei variabile* [3]

a) Prezentarea metodei

Această metodă utilizează un parametru $\varepsilon$ de ajustare a traiectoriei de comandă de la o iteraţie la alta. Mărimea acestui parametru afectează convergenţa şi numărul total de iteraţii. Au apărut din acest motiv o serie de variante ale metodei, care diferă între ele doar prin modul de calcul al parametrului $\varepsilon$. Varianta ce se va expune în continuare ajustează acest parametru la fiecare iteraţie.

Se consideră două iteraţii consecutive ($J$) şi ($J + 1$). Schimbarea traiectoriei de comandă de la iteraţia ($J$) la iteraţia ($J + 1$), va fi:

$$\delta \mathbf{u}^{(J)} = \mathbf{u}^{(J+1)} - \mathbf{u}^{(J)} \tag{10}$$

iar schimbarea corespunzătoare a indicelui de performanţă:

$$\delta I^{(J)} = \int_{\tau_0}^{\tau_f} [\mathbf{s}^{(J)}\, \delta \mathbf{u}^{(J)} + (\delta \mathbf{u}^{(J)})^T\, \mathbf{w}^{(J)}\, \delta \mathbf{u}^{(J)}]\, d\tau \tag{11}$$

unde: $\mathbf{s} = \dfrac{\partial H}{\partial \mathbf{u}}$, iar $\mathbf{w}$ include termeni de ordinul al doilea.

Dacă în conformitate cu obiectivul propus se alege:

$$\delta \mathbf{u}^{(J)} = -\varepsilon \mathbf{s}^{(J)} \tag{12}$$

din ultimele două relaţii rezultă:

$$\delta I^{(J)} = -\varepsilon Q_1 + \varepsilon^2 Q_2 \tag{13}$$

unde:

$$Q_1 = \int_{\tau_0}^{\tau_f} (\mathbf{s}^{(J)})^T\, \mathbf{s}^{(J)}\, d\tau \tag{14}$$

şi:

$$Q_2 = \int_{\tau_0}^{\tau_f} (\mathbf{s}^{(J)})^T\, \mathbf{w}^{(J)}\, \mathbf{s}^{(J)}\, d\tau \tag{15}$$

Derivînd ecuaţia (13) în raport cu $\varepsilon$ şi anulînd ecuaţia obţinută, rezultă valoarea lui $\varepsilon$ ce duce la schimbarea maximă a indicelui de performanţă:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{2Q_2} \tag{16}$$

Pentru evaluarea lui $\varepsilon$ din relaţia (16), $Q_2$ se aproximează mai întîi prin expresia:

$$Q_2^1 = \int_{\tau_0}^{\tau_f} (\mathbf{s}^{(J)})^T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{u}^2}\right) \mathbf{s}^{(J)}\, d\tau \tag{17}$$

Dacă au loc „depăşiri" (indicele de performanţă nu este micşorat faţă de iteraţia precedentă), valoarea lui $Q_2$ se corectează, utilizînd o formulă dedusă din relaţia (13):

$$Q_2 = \frac{(\delta I + \varepsilon Q_1)}{\varepsilon^2} \tag{18}$$

aşa încît se poate evalua o nouă valoare a lui $\varepsilon$:

$$\varepsilon_{nou} = \frac{\varepsilon}{2\left(1 + \dfrac{\delta I}{\varepsilon Q_1}\right)} \tag{19}$$

b) Algoritmul de calcul

Metoda de optimizare prezentată, poate fi rezumată la parcurgerea următoarelor etape:

1) alegerea unei traiectorii de comandă iniţială $\mathbf{u}^{(0)}$;

2) integrarea relaţiilor (3) şi (5) de la $\tau_0$ la $\tau_f$ şi memorarea lui $\mathbf{x}_{(\tau)}$ şi I;

3) integrarea ecuaţiilor (7) de la $\tau_f$ la $\tau_0$ şi simultan evaluarea şi memorarea lui $\mathbf{s}$, $Q_1$ şi $Q_2$;

4) calculul lui $\varepsilon$ cu relaţia (16), în care $Q_2$ este aproximat prin $Q_2^1$;

5) calculul unei noi traiectorii de comandă, din ecuaţia (12);

6) integrarea relaţiilor (3) şi (5) de la $\tau_0$ la $\tau_f$ şi memorarea lui $\mathbf{x}_{(\tau)}$ şi $I$. Se verifică dacă indicele de performanţă a fost redus. Dacă da, se execută pasul 8, dacă nu, pasul 7;

7) evaluarea unei noi valori $\varepsilon$ din ecuaţia (19) şi reluarea calculului de la pasul 5. Se continuă pînă cînd nu mai există depăşiri, sau pînă cînd a fost executat un număr prestabilit de iteraţii;

8) se continuă cu paşii 3 la 7, pînă cînd este îndeplinită o condiţie de convergenţă. Numărul maxim de corecţii consecutive admise, s-a ales 10.

Drept criteriu de convergenţă a fost aleasă inegalitatea:

$$\frac{|\delta I|}{I} \leqslant 10^{-4} \tag{20}$$

Un criteriu de convergenţă mai indicat, dar care cere calcule suplimentare, este ca norma lui $\dfrac{\partial H}{\partial \mathbf{u}}$ să fie mai mică decît o valoare pozitivă dată.

Astfel, în [4] se alege:

$$\left\| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}} \right\| = \sqrt{\int_0^{\tau_f} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}}\right)^T \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}}\right) d\tau} \leqslant 10^{-2} \tag{21}$$

Prin ajustarea continuă a parametrului $\varepsilon$, metoda asigură o convergenţă satisfăcătoare.

c) Comparaţie cu alte metode

Pentru o primă comparaţie între metodele prezentate, s-a alcătuit tabelul 1.

Din tabelul 1, rezultă superioritatea algoritmului metricei variabile asupra altor algoritmi cu convergenţă comparabilă, atît din punctul de vedere al cerinţelor de memorie, cît şi din punctul de vedere al cerinţelor de calcul.

d) Programul de optimizare

Pe baza algoritmului prezentat la paragraful 3.2.2 a fost scris, utilizînd limbajul FORTRAN IV, un program general de optimizare a sistemelor neliniare [8].

Programul conţine o subrutină de integrare a unui sistem de ecuaţii diferenţiale de ordinul întîi prin metoda Runge-Kutta-Gill.

Pentru fiecare aplicaţie trebuie declarate în subrutine speciale funcţiile:

$$\mathbf{f};\ J;\ -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}};\ \mathbf{s};\ \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{u}^2}$$

**Tabelul 1**

| Algoritmul | Cerinţe de memorare (pe iteraţie) | Calculele necesare (pe iteraţie) |
|---|---|---|
| 1. Panta maximă | $\mathbf{U}_{(\tau)}$; $\mathbf{X}_{(\tau)}$; $\frac{\partial H}{\partial \mathbf{U}}(\tau)$ $\tau \in [\tau_0, \tau_f]$ | – integrarea a $2n$ ecuaţii diferenţiale;<br>– calculul lui $\partial H/\partial u$ şi al pasului. |
| 2. Proiecţia gradientului | $\mathbf{U}_{(\tau)}$, $\mathbf{X}_{(\tau)}$ şi matricile $N(n \times l)$, $2(r \times l)$<br>$r$ – nr. restricţiilor;<br>$N$ – nr. paşi de timp | – integrarea a $n$ ecuaţii diferenţiale;<br>– inversarea unei matrici $(l \times r)$;<br>– calculul lui $\partial I/\partial \mathbf{U}$ şi al pasului;<br>– calculul proiecţiei gradientului + alte calcule matriciale. |
| 3. Variaţia extremalelor | două matrici $(n \times n)$ + condiţiile limită | – integrarea a $2n$ $(n + 1)$ ecuaţiia dif. de ord. I;<br>– inversarea unei matrici $(n \times n)$. |
| 4. Cvasiliniarizarea | $\mathbf{X}_{(\tau)}$, $\mathbf{Z}_{(\tau)}$<br>– o matrice $(n \times n)$;<br>– condiţii limită;<br>– un vector de dimensiune $n$. | – integrarea a $2n(n + 1)$ ecuaţii diferenţiale de ord. întîi;<br>– inversarea unei matrici $(n \times n)$. |
| 5. Prima variaţie combinată cu cea de-a doua variaţie | $\mathbf{X}_{(\tau)}$, $\mathbf{U}_{(\tau)}$ şi<br>– matrici: $(n \times l)$; $(r \times l)$;<br>– vectori: $2(n)$; $1(l)$;<br>– condiţii limită. | – integrarea directă a $(n + 1)$ ecuaţii;<br>– integrarea inversă a $2n + \frac{n(n+1)}{2}$ ecuaţii;<br>– inversarea unei matrici $(l \times l)$. |
| 6. Metrica variabilă | $\mathbf{X}_{(\tau)}$; $\mathbf{U}_{(\tau)}$; $\mathbf{S}_{(\tau)}$<br>– condiţii limită. | – integrarea directă a $(n + 1)$ ecuaţii;<br>– integrarea inversă a $n + 2$ ecuaţii;<br>– calculul lui $\mathbf{S} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{U}}$ |

Programul necesită ca date:
— timpul iniţial şi final $\tau_0$ şi $\tau_f$;
— starea iniţială $\mathbf{x}_0$;
— traiectoria de comandă iniţială $\mathbf{u}^{(0)}$;
— pasul de integrare;
Se afişează atît grafic cît şi numeric:
— traiectoria optimă de comandă;
— traiectoria optimă de stare.
Opţional mai pot fi afişate:
— traiectoria iniţială de comandă.
— traiectoria iniţială de stare.

## 2.2. *Aplicaţie*

Ca aplicaţie numerică se prezintă mai departe cazul reactorului cu recirculare continuu, de fabricare a hexaminei.

În reactor are loc reacţia:

$$4NH_3 + 6CH_2O \rightarrow N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$$

Transcriind ecuaţiile (1) şi (2) pentru acest caz, se obţine modelul matematic al reactorului. Ecuaţia (1) se transformă în două ecuaţii de conservare, cîte una pentru fiecare reactant:

$$V \frac{dC_A}{d\tau} = D_{vA} C_{A0} - (D_{vA} + D_{vF}) C_A - v_R V \qquad (21)$$

$$V \frac{dC_F}{d\tau} = D_{vF} C_{F0} - (D_{vA} + D_{vF}) C_F - 1{,}5 v_R V \qquad (22)$$

Ecuaţia (2), devine:

$$V\rho C_p \frac{dT}{d\tau} = D_{vA} \rho C_p T_{A0} + D_{vF} \rho C_p T_{F0} - (D_{vA} + D_{vF}) \rho C_p T + v_R V(-\Delta H_) - k_T S_T \Delta T_m \qquad (23)$$

În ecuaţiile de mai sus:

$$v_R = k_0 C_A C_F^2 \exp(-E/RT)$$

$$\Delta T_m = \frac{T_{Re} - T_{R0}}{\ln \frac{T - T_{R0}}{T - T_{Ro}}}$$

Dacă se ţine seama de egalitatea:

$$K_T S_T \Delta T_m = D_{vR} \rho C_p (T_{Re} - T_{R0})$$

şi se introduc variabilele adimensionale:

$$x_1 = \frac{C_A}{C_{A0}}; \; x_2 = \frac{C_F}{C_{F0}}; \; x_3 = \frac{T}{T_0}; \; \theta = \frac{\tau}{\tau_S},$$

ecuaţiile (21) — (23) devin:

$$\frac{dx_1}{d\theta} = [a_1 - (a_1 + u_2)x_1 - a_2 x_1 x_2^2 \exp(a_5/x_3)] \tau_S \qquad (24)$$

$$\frac{dx_2}{d\theta} = [u_2 - (a_1 + u_2)x_2 - a_3 x_1 x_2^2 \exp(a_5/x_3)] \tau_S \qquad (25)$$

$$\frac{dx_3}{d\theta} = \{(a_1 + u_2)(1 - x_3) + a_4 x_1 x_2^2 \exp(a_5/x_3) - u_1[1 - \exp(a_6/u_1)](x_3 - a_7)\} \tau_S \qquad (26)$$

**Tabelul 2**

VALORI NUMERICE UTILIZATE [1]

| Mărimea | Unitate de măsură | Valoare |
|---|---|---|
| $V$ | $cm^3$ | 490 |
| $D_{vA}$ | $cm^3$ | 1,5 |
| $D_{vF0}$ | $cm^3$ | 1,5 |
| $C_{F0}$ | moli/l | 6,32 |
| $C_{A0}$ | moli/l | 4,06 |
| $\Delta H$ | cal/mol $NH_3$ | −16610 |
| $\rho$ | $g/cm^3$ | 1 |
| $C_p$ | cal/gK | 1 |
| $T_{A0}$ | K | 293,2 |
| $T_{F0}$ | K | 293,2 |
| $T_{R0}$ | K | 293,2 |
| $k_0$ | $s^{-1}\left(\frac{mol}{l}\right)^{-2}$ | $1,42 \cdot 10^3$ |
| $K_T$ | $\frac{cal}{m^2 \cdot s \cdot grd}$ | 0,02 |
| $S_T$ | $cm^2$ | 500 |
| $E$ | cal/mol | 6139 |
| $R$ | $\frac{cal}{mol \cdot K}$ | 1,9867 |
| $x_{1s}$ | — | 0,067 |
| $x_{2s}$ | — | 0,1008 |
| $x_{3s}$ | — | 1,06 |
| $x_{10}$ | — | 0,167 |
| $x_{20}$ | — | 0,270 |
| $x_{30}$ | — | 0,120 |
| $\alpha_1$ | — | 1 |
| $\beta_1$ | — | 1 |
| $\gamma_1$ | — | 0,05 |
| $\varepsilon_1$ | — | 0 |
| $\delta_1$ | — | 0,1 |
| $\Theta_f$ | — | 0,39 |

în care:

$$u_1 = \frac{D_{vR}}{V};\ u_2 = \frac{D_{vF}}{V};\ a_1 = \frac{D_{vA}}{V}$$

$$a_2 = k_0 C_{F_0}^2;\ T_0 = \frac{T_{A0} D_{vA} + T_{F0} D_{vF0}}{D_{vA} + D_{vF0}};\ = \frac{V}{D_{vA} + D_{vF0}}$$

$$a_3 = 1{,}5\ k_0 C_{A0} C_{F0};\ a_4 = \frac{k_0 C_{A0} C_{F0}^2 (-\Delta H)}{\rho C_p T_0}\ a_5 = -\frac{E}{RT_0}$$

$$a_6 = -\frac{K_T S_T}{\rho C_p V};\ a_7 = \frac{T_{R0}}{T_0};$$

În continuare, se pune problema determinării evoluției optime a debitelor de agent de răcire $u_{1(\theta)}$ și respectiv de formaldehidă $u_{2(\theta)}$ pe intervalul de timp $[0, \theta_f]$ care asigură tranziția sistemului de reacție dintr-un punct inițial $(x_{10}, x_{20}, x_{30})$ în punctul de funcționare staționară $(x_{1s}, x_{2s}, x_{3s})$, astfel încît să se asigure minimizarea indicelui de performanță:

$$I = \int_0^{\theta_f} [\alpha_1 u_1^2 + \beta_1 u_2^2 + \gamma_1 (x_1 - x_{1s})^2 + \delta_1 (x_2 - x_{2s})^2 + \varepsilon_1 (x_3 - x_{3s})^2]\ d\theta \qquad (27)$$

Expresia (27) conține termeni ce exprimă „efortul" necesar modificării debitelor de agent de răcire și respectiv de formaldehidă (primii doi), precum și termeni ce exprimă „depărtarea" valorilor mărimilor de stare, față de cele dorite (următorii trei). Coeficienții $\alpha_1$, $\beta_1$, $\gamma_1$, $\delta_1$, $\varepsilon_1$ servesc pentru ponderea termenilor ce le sînt asociați, în cadrul expresiei indicelui de performanță.

Urmînd procedura expusă la punctul 3.2.1, se obțin ecuațiile:

$$\frac{dz_1}{d\theta} = z_1 (a_1 + u_2)\tau_s + \tau_s x_2^2 \exp(a_5/x_3) \cdot (z_1 a_2 + z_2 a_3 - z_3 a_4) - 2\gamma_1 (x_1 - x_{1s}) \qquad (28)$$

$$\frac{dz_2}{d\theta} = (a_1 + u_2) z_2 \tau_s + 2\tau_s x_1 x_2 \exp(a_5/x_3) \cdot (z_1 a_2 + z_2 a_3 - z_3 a_4) - 2\delta_1 (x_2 - x_{2s}); \qquad (29)$$

$$\frac{dz_3}{d\theta} = (a_1 + u_2) z_3 \tau_s + u_1 z_3 \tau_s [1 - \exp(a_6/u_1)] - \frac{a_5 \tau_s x_1 x_2^2}{x_3^2} \exp(a_5/x_3)(z_1 a_2 + z_2 a_3 - z_3 a_4) - 2\varepsilon_1 (x_3 - x_{3s}) \qquad (30)$$

$$S_{1(\theta)} = \frac{\partial H}{\partial u_1} = -z_3 \tau_s (x_3 - a_7) \cdot \left[1 + \left(\frac{a_6}{u_1} - 1\right) \exp(a_6/u_1)\right] + 2\alpha_1 u_1 \qquad (31)$$

$$S_{2(\theta)} = \frac{\partial H}{\partial u_2} = -\tau_s [x_1 z_1 + x_2 z_2 + (x_3 - 1) z_3] + z_2 \tau_s + 2\beta_1 u_2 \qquad (32)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial u_1^2} = 2\alpha_1 + z_3 \tau_s (x_3 - a_7) \frac{a_6^2}{u_1^3} \exp(a_6/u_1) \qquad (33)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial u_2^2} = 2\beta_1;\ \frac{\partial^2 H}{\partial u_1 \cdot \partial u_2} = \frac{\partial^2 H}{\partial u_2 \cdot \partial u_1} = 0$$

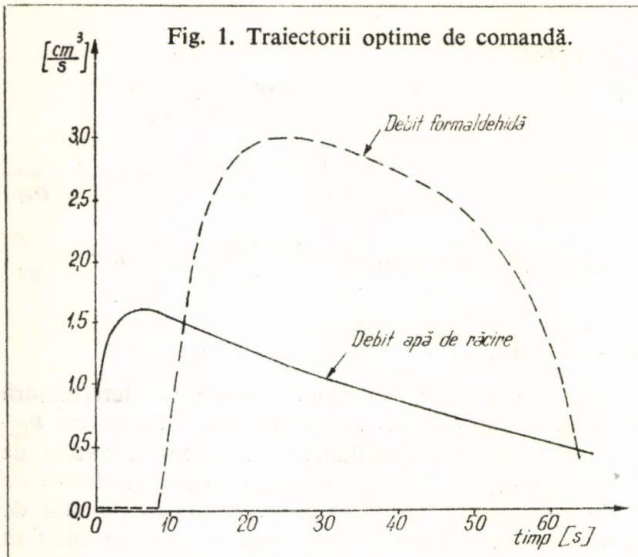



Fig. 1. Traiectorii optime de comandă.

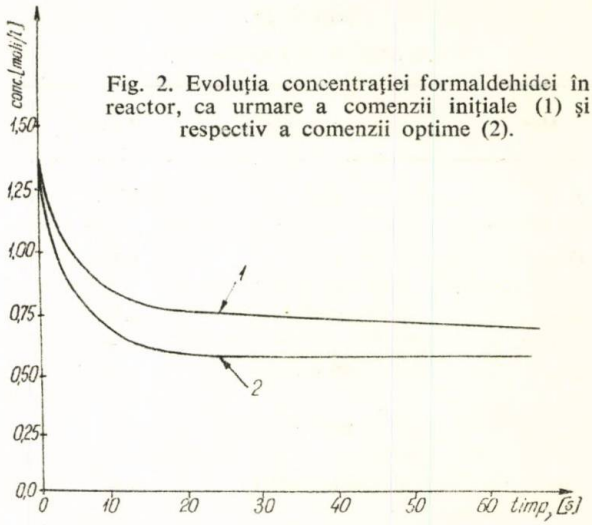



Fig. 2. Evoluția concentrației formaldehidei în reactor, ca urmare a comenzii inițiale (1) și respectiv a comenzii optime (2).

Valorile numerice luate în calcul sînt cele prezentate în tabelul 2. Pornind de la debite inițiale de agent de răcire și respectiv formaldehidă constante pe intervalul de timp $[0; \theta_f]$ ($D_{vR} = 1{,}5$ cm³/s și $D_{vF} = 1{,}5$ cm³/s) se obțin traiectoriile optime de comandă și respectiv de stare, prezentate în figurile 1 și 2. Scăderea inițială a debitului de formaldehidă, se datorește excesului acestui reactant, existent inițial în reactor.

Viteza de atingere a punctului dorit de funcționare este sensibil îmbunătățită în cazul comenzii optime. După cum se poate vedea din figura 2, concentrația formaldehidei în reactor atinge valoarea obiectiv (0,637 moli/l) în aproximativ 10 s, față de peste 40 s necesare în urma comenzii inițiale. Indicele de performanță al comenzii optime (care este o măsură a distanței dintre punctul de funcționare obținut și punctul de funcționare dorit, precum și a efortului necesar atingerii acestuia) este cu 30% mai redus decît cel corespunzător comenzii inițiale.

În lucrare, ilustrarea metodei s-a făcut prin aplicație la un reactor experimental de capacitate mică. O importanță economică mai mare, o au aplicațiile la reactoare industriale de mare capacitate.

**Notații**

$V$ — volumul reactorului;
$D_v$ — debit volumetric;
$C$ — concentrații;
$\Delta H$ — căldură de reacție;
$C_p$ — căldură specifică;
$\rho$ — densitate;
$T$ — temperatură absolută;
$K_T$ — coeficient global de transfer termic prin suprafața de răcire;
$S_T$ — aria suprafeței de transfer termic;
$E$ — energia de activare a reacției;
$k_0$ — factor de frecvență;
$R$ — constanta gazelor;
$v_R$ — viteză de reacție;
$\tau$ — timp dimensional;
$\theta$ — timp adimensional.

**Indici**

$0$ — momentul inițial;
$f$ — momentul final;
$e$ — ieșirea din sistemul de răcire;
$s$ — punctul de funcționare staționară;
$A$ — se referă la amoniac;
$F$ — se referă la formaldehidă;
$R$ — se referă la agentul de răcire.

**Bibliografie**

1. MIHAIL, R. Modelarea reactoarelor chimice, Ed. tehnică, București. 1976
2. LAPIDUS L, A .I.Ch.E. Journal, **13**, 1967, p. 101—108.
3. NAGARAJA RAO, S., LUUS, R. Canad. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p, 777.
4. KIRK, D. E., Optimal Control Theory, Prentice Hall Inc., 1970.
5. JAMSHIDI, M., Automatica **8**, nr. 5, 1972.
6. RUTHERFORD, A., AMUNDSON, N. R., CES, **7**, 1958, p. 121, 132, 148.
7. CĂLIN, S., BELEA, C., Sisteme automate adaptive și optimale, Ed. tehnică, 1971.
8. SIMA, V., BOZGA, G. Comunicare la sesiunea „Sisteme automate și informaționale în industrie", Institutul Politehnic București, aprilie 1975.

IOAN-MARIN BELCEA

# Liniarizarea unui model matematic pentru optimizarea structurilor schemelor complexe

D.C. 681.142–52

**The paper deals with the description of an algorithm to solve a model used to optimize the structure of a complex flow sheet by nonlinear programming which was previously published. The algorithm is based on the decomposition of the nonlinear problem in several linear problems which are successively solved using an algorithm simplex. By testing, the algorithm proved to give relatively accurate results by a little number of iterations.**

Optimizarea structurilor schemelor complexe prezintă importanţă deosebită în special în etapele preliminare de elaborare a schemelor tehnologice. Un interes deosebit se acordă elaborării modelelor matematice pentru determinarea relaţiilor optime dintre stadiile şi fluxurile de materiale ale schemelor, pe baza unor criterii tehnico-economice.

Modelele liniare prezintă avantajul că pot fi rezolvate cu ajutorul algoritmilor cunoscuţi (Simplex, Gauss-Jordan), dar nu pot fi utilizate în toate cazurile întîlnite în practică.

Este justificat, în consecinţă, interesul care se acordă elaborării unor modele neliniare şi concomitent, deoarece rezolvarea acestora este în general dificilă, interesul acordat stabilirii unor algoritmi eficienţi de rezolvare a modelelor.

În cadrul acestei lucrări se descrie un algoritm de rezolvare a unei categorii de modele matematice pentru optimizarea structurii unei scheme complexe prin programare neliniară publicat recent [1].

Algoritmul constituie o dezvoltare a algoritmului de rezolvare a problemelor de programare neliniară atunci cînd restricţiile modelului sînt liniare şi funcţia obiectiv neliniară [2].

Algoritmul se bazează pe liniarizarea modelului neliniar prin descompunerea problemei neliniare în mai multe probleme liniare care se rezolvă succesiv cu ajutorul algoritmului Simplex. Algoritmul descris în continuare permite rezolvarea modelelor matematice de tipul celui menţionat [1] cu o precizie foarte bună şi cu un număr relativ mic de iteraţii, spre deosebire de algoritmele programării neliniare, care duc la rezultate aproximative şi necesită un număr mare de iteraţii.

Restricţiile modelului au forma generală [1]:

$$\sum_r b_{tr} x_r = d_t \tag{1.1}$$

$$\frac{x_{p'}}{\sum_{p'} x_{p'}} = \frac{x_{p''}}{\sum_{p''} x_{p''}} \tag{1.2}$$

iar funcţia obiectiv:

$$f_n\,(\text{opt}) = \text{opt} \left( \sum_s v_s G_s \left( \frac{x_s}{G_s} \right)^{a_s} \right) \tag{2}$$

unde:

$x_r$, $x_{p'}$, $x_{p''}$, $x_s$ sînt necunoscute modelului;

$b_{tr}$ — coeficienţii necunoscutelor în restricţiile liniare;

$d_t$ — termenii liberi ai restricţiilor liniare;

$v_s$ — constantele economice;

$G_s$ — capacităţi de referinţă;

$a_s$ — coeficienţi exponenţiali.

Restricţiile (1.1) sînt liniare, dar restricţiile (1.2) şi funcţia obiectiv (2) sînt neliniare, ceea ce conferă modelului caracterul neliniar. Principala dificultate a rezolvării modelului se datoreşte în principal restricţiilor neliniare (1.2) care exprimă identitatea compoziţiei fluxurilor de materiale care sînt determinante pentru structura schemei:

$$\frac{gi(jj')\,k(jj')}{\sum_i gi(jj')\,k(jj')} = \frac{gi(jj'o)k(jj')}{\sum_i gi(jj'o)k(jj')} \tag{3}$$

$$i = A, B, \ldots, W$$

$$j, j' = 1, 2, \ldots, N$$

$$k(jj') = 1, 2, \ldots$$

unde: $gi(jj')\,k(jj')$, $gi(jj'o)\,k(jj')$ este cantitatea componentului $i$ care rezultă din stadiul $j$, aparţine fluxului de materiale $k(jj')$ şi alimentează stadiul $j'$, respectiv este distribuită în exterior.

$\sum_i gi(jj')\,k(jj')$, $\sum_i gi(jj'o)\,k(jj')$ este cantitatea fluxului de materiale $k(jj')$ care rezultă din stadiul $j$ şi alimentează stadiul $j'$, respectiv care este distribuită în exterior deşi poate alimenta stadiul $j'$.

Relaţiile (3) devin nedeterminate în apropierea optimului, domeniul delimitat de restricţiile modelului fiind convex. Această nedeterminare poate fi înlăturată dacă se transformă ecuaţiile (3) astfel:

$$gi(jj')\,k(jj')\sum_i gi(jj'o)j(jj') = gi(jj'o)k(jj')\sum_i gi(jj')\,k(jj') \tag{4}$$

$$i = A,\ B,\ \ldots,\ W$$

$$j,j' = 1,\ 2,\ \ldots,\ N$$

$$k(jj') = 1,\ 2,\ \ldots$$

În acest fel, nedeterminarea aritmetică a relaţiilor (3) (0:0), a fost înlocuită cu o nedeterminare logică, în apropierea soluţiei optime ecuaţiile (4) devenind superflue (0 = 0). În procesul de calcul iterativ cu un număr finit de cifre, acest fapt poate marca atingerea optimului, iar alegerea convenabilă a necunoscutelor şi a coeficienţilor presupuşi cunoscuţi în relaţiile (4) poate avea ca efect determinarea rapidă a soluţiei optime.

Împărţind ambii membri ai ecuaţiei (4) cu:

$$\sum_i gi(jj')\,k(jj') + \sum_i gi(jj'o)\,k(jj')$$

şi notînd:

$$\delta(jj')k(jj') = \frac{\sum_i gi(jj')\,k(jj')}{\sum_i gi(jj')\,k(jj') + \sum_i gi(jj')\,k(jj')} \tag{5}$$

se obţine din (4):

$$(1 - \delta(jj')\,k(jj'))\,gi(jj')\,k(jj') = \delta(jj')\,k(jj')\,gi(jj'o)\,k(jj') \tag{6}$$

$$i = A,\ B,\ \ldots,\ W$$

$$j,j' = 1,\ 2,\ \ldots,\ N$$

$$k(jj') = 1,\ 2,\ \ldots$$

Deoarece $\delta(jj')\,k(jj')$ nu poate fi negativ sau subunitar, iar domeniul delimitat de restricţii este convex, valorile optime nu pot fi decît zero sau unu. Aceste variabile care nu pot avea decît două valori distincte, exprimă decizia privind modul de tratare a fluxurilor de materiale $k(jj')$, motiv pentru care se vor numi variabile de decizie. Astfel, dacă $\delta(jj')\,k(jj') = 1$, din ecuaţiile (6) rezultă $gi(jj'o)\,k(jj') = 0$, deci $gi(jj')\cdot k(jj') \geqslant 0$, ceea ce indică faptul că fluxul $k(jj')$ alimentează stadiul $j'$, iar dacă $\delta(jj')\,k(jj') = 0$, rezultă că $gi(jj')\,k(jj') = 0$ deci $gi(jj'0)\ k(jj'0) \geqslant 0$, ceea ce indică faptul că fluxul $k(jj')$ este distribuit în exterior.

Presupunînd pentru toate variabilele $\delta(jj')\,k(jj')$, pe rînd, valorile zero şi unu, se obţin mai multe sisteme de ecuaţii liniare, cu funcţii scop liniare sau neliniare, care pot fi rezolvate cu algoritmul descris [2]. Dificultatea cea mai importantă a acestui mod de tratare o constituie numărul mare de combinaţii care se pot obţine, deci numărul mare de probleme care trebuie rezolvate. Dacă modelul are $m$ fluxuri determinante pentru structura schemei, deci dacă există $m$ variabile de decizie, se vor genera şi rezolva $2^m$ probleme independente.

Întrucît relaţiile (6) asociate unui flux $k(jj')$ cu $n$ componenţi sînt în număr de $n-1$, numai unele soluţii optime respectă şi condiţiile

$$(1-\delta(jj')k(jj'))\,gi(n)(jj')\,k(jj') = \delta(jj')\,k(jj')gi(n)(jj'o)\,k(jj')$$

$$j,\ j' = 1,\ 2,\ \ldots,\ N \tag{7}$$

$$k(jj') = 1,\ 2,\ \ldots$$

privind identitatea compoziţiilor fluxului $k(jj')$ pentru componentul neluat în considerare în ecuaţia (6).

Introducerea relaţiilor (7) în sistemul de ecuaţii (6) nu este indicată întrucît alterează consistenţa subsistemului iniţial (3). Deci numai o parte din soluţiile obţinute prin rezolvarea celor $2^m$ modele distincte respectă restricţiile (7), soluţia optimă urmînd a fi aleasă numai dintre acestea. Principalul inconvenient al acestui mod de tratare îl constituie numărul mare de probleme de programare liniară care trebuie rezolvate.

Se poate evita şi acest inconvenient rezolvînd, nu $2^m$ probleme independente, ci un număr mult mai mic de probleme succesive.

Schema logică a programului de rezolvare a problemelor de programare neliniară exprimate prin relaţii de tip (1) şi (2) este prezentată în figura 1.

După citirea datelor problemei se generează şi se rezolvă:

$$\sum b_{tr}x_r = d_t \tag{8.1}$$

$$(1 - \delta_p)\,x_{p'} = \delta_p x_{p''} \tag{8.2}$$

$$f_n\ (\text{opt}) = \text{opt}\ (v'_s x_s) \tag{9}$$

unde:

$\delta_p$ sînt variabilele de decizie considerate egale cu 0,5;

$v'_t$ — coeficienţii funcţiei obiectiv liniare consideraţi egali cu $v_t$.

Din soluţia obţinută se reevaluează valorile variabilelor de decizie:

$$\delta_p = \begin{cases} \dfrac{\bar{x}}{\bar{x}_{p'} + \bar{x}_{p''}} & \text{dacă } \bar{x}_{p'} + \bar{x}_{p''} \neq 0 \\ 0 & \text{dacă } \bar{x}_{p'} + \bar{x}_{p''} = 0 \end{cases} \tag{10}$$

unde $\bar{x}_{p'}$ şi $\bar{x}_{p''}$ sînt valorile necunoscutelor asociate variabilelor $gi(n)\,(jj')\,k(jj')$ şi $gi(n)\,(jj'o)\,k(jj')$.

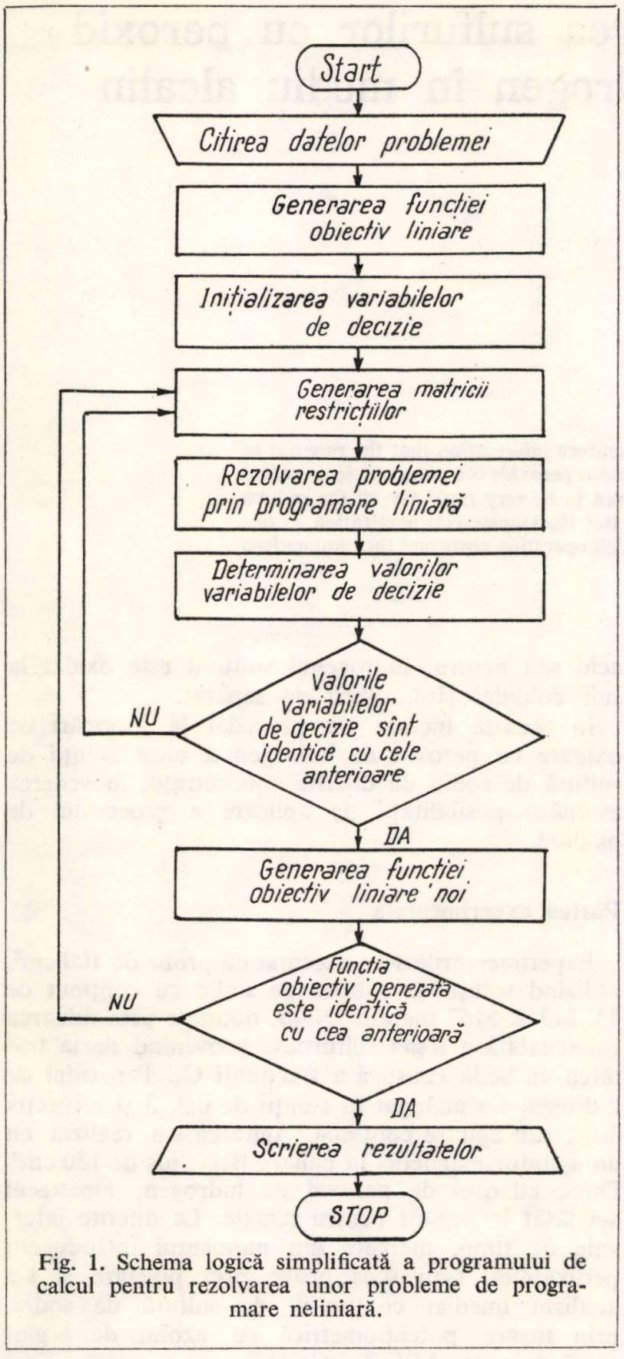



Fig. 1. Schema logică simplificată a programului de calcul pentru rezolvarea unor probleme de programare neliniară.

Dacă cel puțin una dintre variabilele de decizie își modifică valoarea, se reia rezolvarea problemei formată din relațiile (8) și (9), generînd relațiile (8.2) conform valorilor noi ale variabilelor de decizie.

Dacă variabilele de decizie nu își mai modifică valoarea în două iterații succesive, se stabilește o nouă funcție obiectiv:

$$f_n(\text{opt}) = \text{opt}\left(\sum_s v_s^{*} x_s\right) \tag{11}$$

unde: $v_s^{*} = \begin{cases} v_s \left(\dfrac{1}{u\ \text{mas}_s}\right)^{(1-a_s)} & \text{dacă } \bar{x}_s > u \max_s G_s \\ v_s \left(\dfrac{G_s}{\bar{x}}\right)^{(1-a_s)} & \text{dacă } u \min_s G_s \leqslant \bar{x} \leqslant u \max_s G_s \\ v_s \left(\dfrac{1}{u \min_s}\right)^{(1-a_s)} & \text{dacă } \bar{x}_s < u \min_s G_s \end{cases}$

iar $\bar{x}_s$ sînt valorile necunoscutelor $x_s$ care apar în funcția obiectiv (2).

Dacă funcția obiectiv nouă (11) diferă de cea generată anterior, se rezolvă noua problemă de programare liniară obținută din relațiile (8) și (11), în caz contrar, ultima soluție este soluția optimă a problemei.

## Concluzii

Algoritmul a fost aplicat mai multor exemple și a rezultat că este foarte eficient, relația optimă fiind atinsă după rezolvarea unui număr mic de probleme de programare liniară. Uneori, soluțiile furnizate de algoritm pot fi suboptimale (din cauza prezenței optimelor locale) fără a diferi mult de soluția optimă determinată prin programare dinamică.

**Bibliografie**

1. BADEA, L., Rev. chim., 29, 1978, p. 841.
2. BELCEA, I., BADEA, L., Rev. chim., 28, nr. 12, 1977, p. 1171.

VICTOR IOSIF POP

# Oxidarea sulfurilor cu peroxid de hidrogen în mediu alcalin

D.C. 628.543:66.094.3:546.221

**This is an experimental application of the literature information that the removal of sulphides from effluents by oxidation with hydrogen peroxide is a more efficient method than those commonly used. The reaction proved to be very rapid for all the sodium sulphide concentrations occuring in practice. But the commercial application of this process has to face several problems such as high operation costs and the automatised control of the process.**

În rafinăriile de petrol, în industria chimică, în vopsitorii, în tăbăcării, rezultă ape reziduale conținînd sulfură de sodiu. Reglementările legale nu permit însă ca apele reziduale încărcate cu sulfuri, chiar în concentrații mici, să fie deversate în apele de suprafață.

Pentru denocivizarea apelor reziduale sulfuroase se aplică mai multe metode, al căror principiu se bazează fie pe un fenomen fizic, fie pe unul chimic.

Striparea este utilizată frecvent în rafinării [1—5]. Se obțin rezultate foarte bune, mai ales, în cazul în care se îndepărtează cantități mici de hidrogen sulfurat din volume mari de ape reziduale. Pentru a se evita eliminarea directă în atmosferă a hidrogenului sulfurat desorbit, se practică incinerarea acestuia, însă bioxidul de sulf rezultat poluează atmosfera.

Se utilizează destul de des precipitarea sulfurilor cu sulfat feros [6]. Se formează, însă, nămoluri abundente de sulfură de fier, a căror separare și deshidratare este dificilă.

O metodă convenabilă pentru desulfurarea apelor reziduale o constituie oxidarea chimică. Oxidanții utilizați industrial sînt oxigenul molecular și clorul.

Oxidarea sulfurilor cu oxigen molecular (furnizat din aer) și-a găsit o aplicare largă [7—12]. Inconvenientul acestei metode constă în producerea unor compuși incomplet oxidați, de tipul tiosulfatului de sodiu.

Oxidarea sulfurilor cu clor [13] decurge cu rezultate bune, însă în cazul supradozării reactivului acesta se regăsește în efluent, putînd acționa în mod nociv asupra faunei și florei rîurilor.

În literatura de specialitate s-a propus o nouă tehnică industrială de oxidare directă cu peroxid de hidrogen [14]. În mediu alcalin, peroxidul de hidrogen oxidează sulfurile la sulfat:

$$S^{--} + 4H_2O_2 \rightarrow SO_4^{--} + H_2O$$

Reacția se desfășoară la un *p*H egal sau mai mare decît 9 [14]. În mediu foarte alcalin, peroxidul de hidrogen își pierde eficacitatea [15], iar în mediu acid sau neutru, hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf coloidal [16], dificil de separat.

În această lucrare s-a procedat la încercări de oxidare cu peroxid de hidrogen a unor soluții de sulfură de sodiu de diferite concentrații, în vederea evaluării posibilității de aplicare a procesului de oxidare.

## Partea experimentală

Experimentările s-au executat cu probe de 100 cm³, utilizînd soluții de sulfură de sodiu cu conținut de 55, 513 și 5167 mg/dm³ $Na_2S$, obținute prin diluarea convenabilă a leșiei sulfuroase provenind de la tratarea cu sodă caustică a fracțiunii $C_3$. Peroxidul de hidrogen s-a adăugat în soluții de 0,3, 3 și respectiv 30%, sub agitare continuă. Agitarea s-a realizat cu un agitator magnetic, în pahare Berzelius de 150 cm³. După adaosul de peroxid de hidrogen, amestecul s-a lăsat în repaos pentru reacție. La diferite intervale de timp, marcate din momentul introducerii peroxidului, s-au scos probe prin pipetare și s-a analizat imediat conținutul de sulfură de sodiu, prin titrare potențiometrică cu azotat de argint după metoda API 713-59 [17].

Din figura 1 se constată că pentru o soluție conținînd 55 mg $Na_2S$/dm³, cu un *p*H = 10,3, raportul $H_2O_2/Na_2S = 4$, corespunzînd cantităților stoichiometrice, permite oxidarea totală în 30 min. Cu exces de peroxid de hidrogen de 20% (raportul $H_2O_2/Na_2S = 4,8$) și 40% (raportul $H_2O_2/Na_2S = 5,6$), reacția de desulfurare este completă după 15, respectiv 3 min.

Din figura 2 rezultă că în cazul unei soluții cu un conținut de 513 mg$Na_2$/dm³, tratată la *p*H = 11,6, cu peroxid de hidrogen corespunzînd raportului $H_2O_2/Na_2S = 4$, se obține eliminarea completă a ionilor $S^{--}$ în 17 min. Utilizînd un exces de 20 și 40% reactiv oxidant, timpul de reacție scade la 12, respectiv 8 min.

Din figura 3 se deduce că oxidarea unei soluții conținînd 5167 mg $Na_2S$/dm³ este completă, la *p*H =

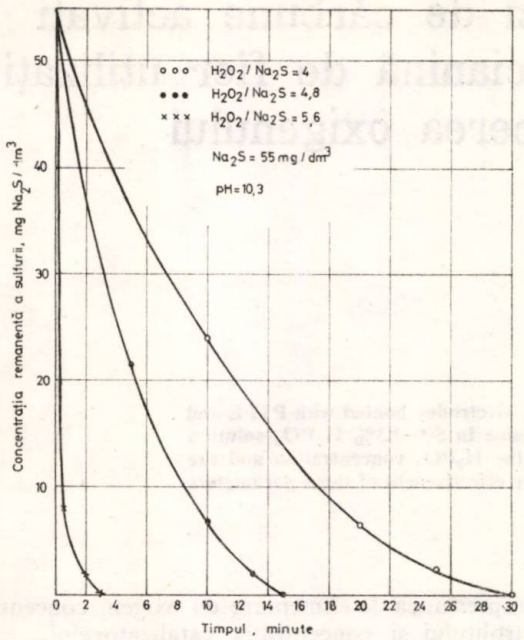



Fig. 1. Diagrama oxidării sulfurilor cu peroxid de hidrogen.

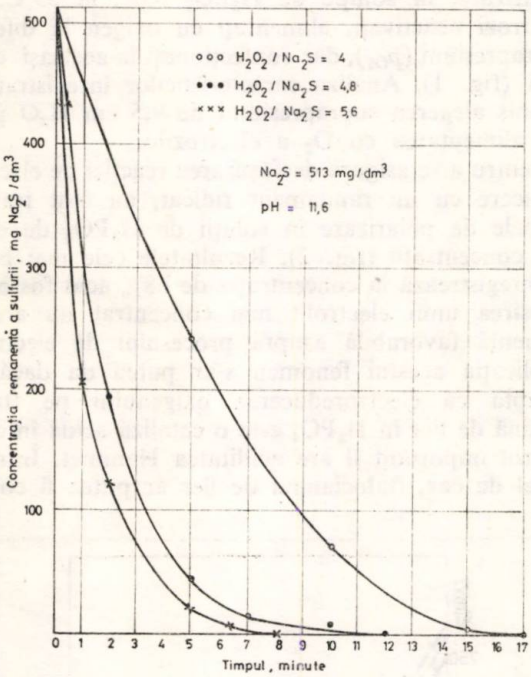



Fig. 2. Diagrama oxidării sulfurilor cu peroxid de hidrogen.

=12,8, în 5 min, utilizînd cantitatea teoretică de reactiv oxidant. Ridicarea temperaturii datorită caracterului exotermic al reacției nu a depășit 2—3°C.

Din datele experimentale obținute rezultă că, utilizînd peroxidul de hidrogen în cantități stoichiometrice, randamentul oxidării depinde de concentrația inițială a sulfurii de sodiu, fiind mai redus în cazul concentrațiilor mai mici. Chiar cu soluții diluate de sulfură de sodiu, de ordinul a 50 mg/dm³, reacția de oxidare este completă în 30 min, iar cu un exces de reactiv de 40%, timpul de reacție scade la 3 min.

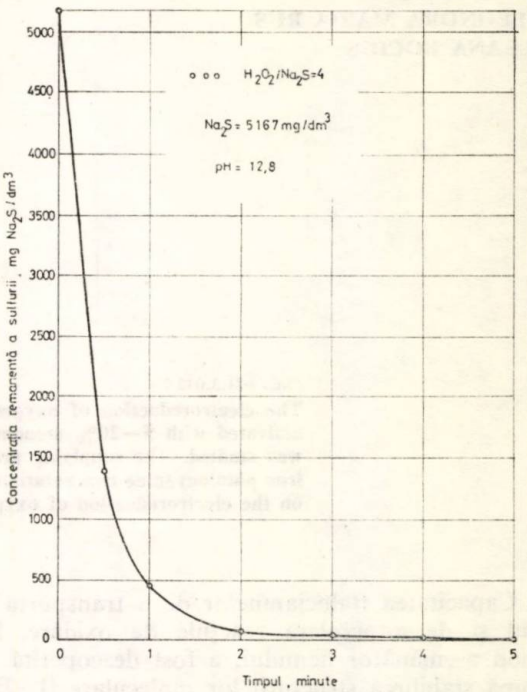



Fig. 3. Diagrama oxidării sulfurilor cu peroxid de hidrogen.

Reacția de desulfurare a avut loc în mediu alcalin, *p*H-ul mediului de reacție fiind cuprins între 10,3 și 12,8, ceea ce ar putea prezenta interes în eventualitatea evacuării efluentului denocivizat, fără o tratare complimentară de neutralizare.

## Concluzii

S-a verificat experimental, în laborator, posibilitatea de a efectua desulfurarea rapidă și eficace, prin oxidare cu peroxid de hidrogen, în mediu alcalin, a unor surse de ape reziduale cu un spectru larg de concentrații în sulfură de sodiu.

În comparație cu clorul, utilizat în procedeul tradițional de oxidare a sulfurilor, peroxidul de hidrogen este un reactiv nepoluant și poate fi ușor aplicat.

Oxidarea cu peroxid de hidrogen reprezintă un procedeu de avangardă, care comportă însă soluționarea unor dificultăți inerente (costuri de exploatare, posibilități de reglare automată).

**Bibliografie**


1. SUATON, J., L'Eau, **53**, nr. 12, 1966, p. 549.
2. BROOKS, K. Oil Gas J. **58**, nr. 50, 1960, p. 132.
3. RESEN, L. Oil Gas J., **57**, nr. 41, 1959, p. 176.
4. LEWIS, A. W. și KAPLOVSKI, A. J. Sewage and Industrial Wastes, **31**, nr. 4, 1959, p. 424.
5. POP, V. I., TRUȘCĂ, V., BĂLAN, M. și MANEA, M. Desulfurarea apelor reziduale prin stripare. Al 8-lea Simpozion privind combaterea poluării mediului, Academia R.S.R., 25 noiembrie 1975.
6. BEECKMANS, I. La Tribune du Cebedeau, **23**, nr. 319—320, 1970, p. 314.
7. SMITH, A. G. Oil Gas J. **54**, nr. 62, 1956, p. 95.
8. BURROUGHS, L. S. și SAMPLE, G. E. Sewage and IndustrialWastes, **30**, nr. 1, 1958, p. 57.
9. ABBEG, O. Erdöl und Kohle. Erdgas. Petrochemie, **14**, nr. 8, 1961, p. 621.
10. MARTIN, J. D. și LEVANAS, L. D. Hydrocarbon Process and Petrol Refiner, **41**, nr. 5, 1962, p. 149.
11. MERR, A. J. J. Chimie du cuir, nr. 1, 1968, p. 17, și nr. 2, 1968, p. 43.
12. MARIC, K. L'Industrie du Pétrole, 39, nr. special, 1970, p. 109.
13. DESSART, H. La Tribune du Cebedeau, 27, nr. 362, 1974, p. 31.
14. ZUMBRUNN, J. P. La Tribune du Cebedeau, **26**, nr. 357—358, 1973, p. 332.
15. HENRY, C. și BOEGLIN, J. C. La Tribune du Cebedeau, **24**, nr. 331—332, 1971, p. 282.
16. * * * La Tribune du Cebedeau, **29**, nr. 396, 1976, p. 448.
17. * * * Manual on Disposal of Refinery Wastes, IV, American Petroleum Institute, New York, 1957.


* * *

LIVIU ONICIU
ELEONORA MARIA RUS
ILEANA BOCHIŞ

# Electrozi de cărbune activaţi cu ftalocianină de fier utilizaţi la reducerea oxigenului

D.C. 621.3.032.2

**The electroreduction of oxygen on active carbon electrodes bonted with PTFE and activated with 5—20% monomere iron phtalocyanine in 50—83% $H_3PO_4$ solution was studied. The supplying pressure of oxygen, the $H_3PO_4$ concentration and the iron phtalocyanine concentation were modified. The effectiveness of these parameters on the electroreduction of oxygen is discussed.**

Capacitatea ftalocianinelor de a transporta oxigenul şi de a accelera reacţiile de oxidare, într-un mod asemănător hemului, a fost descoperită curînd după stabilirea structurii lor moleculare [1, 2]. Proprietatea de a cataliza reacţiile chimice de oxidare pare a oferi aplicaţii practice promiţătoare, ceea ce explică numeroasele încercări de a utiliza aceste substanţe drept catalizatori ai reacţiilor de reducere catodică din pilele de combustie [3—7].

În această lucrare a fost urmărită electroreducerea oxigenului, în mediu acid ($H_3PO_4$), pe electrozi de tip gaz-difuzivi, pe bază de cărbune (suport) şi teflon (liant şi agent hidrofob) activaţi cu ftalocianină de fier, monomer (PcFe). Performanţele electrozilor au fost urmărite prin trasarea curbelor potenţial — densitate de curent.

Măsurătorile efectuate au avut ca scop realizarea de electrozi cu performanţe optime pentru electroreducerea oxigenului. În acest sens a fost urmărită influenţa unor parametri de funcţionare şi de preparare asupra caracteristicilor potenţial — densitate de curent. Parametrii supuşi modificărilor au fost: suprapresiunea de alimentare cu oxigen, concentraţia electrolitului şi concentraţia catalizatorului.

Pentru stabilirea suprapresiunii optime de alimentare cu oxigen, au fost înregistrate curbele de polarizare, în soluţie de $H_3PO_4$ 50%, la 25°C, pe electrozi neactivaţi, alimentaţi cu oxigen la diferite suprapresiuni ($p_{O_2}$), dar confecţionaţi în aceleaşi condiţii (fig. 1). Analiza caracteristicilor înregistrate a permis alegerea suprapresiunii de 9,5 cm $H_2O$ pentru alimentarea cu $O_2$ a electrozilor.

Pentru a se asigura desfăşurarea reacţiei de electroreducere cu un randament ridicat, au fost trasate curbele de polarizare în soluţii de $H_3PO_4$ de diferite concentraţii (fig. 2). Rezultatele cele mai bune se înregistrează la concentraţia de 68% acid fosforic; folosirea unui electrolit mai concentrat nu are o influenţă favorabilă asupra procesului de electrod. Explicaţia acestui fenomen s-ar putea da dacă se acceptă că electroreducerea oxigenului pe ftalocianină de fier în $H_3PO_4$ este o cataliză acidă în care un rol important îl are aciditatea Hammet. Într-un astfel de caz, ftalocianina de fier ar putea fi consi-

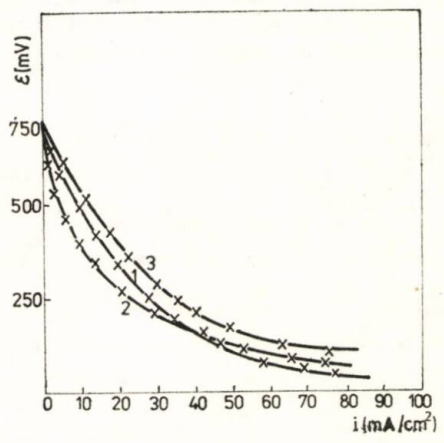



Fig. 1. Influenţa suprapresiunii de alimentare a oxigenului asupra performanţelor electrozilor de oxigen: *1* — $p_{O_2}$ = 11,5 cm $H_2O$; *2* — $p_{O_2}$ = 8,5 cm $H_2O$; *3* — $p_{O_2}$ = 9,5 cm $H_2O$.

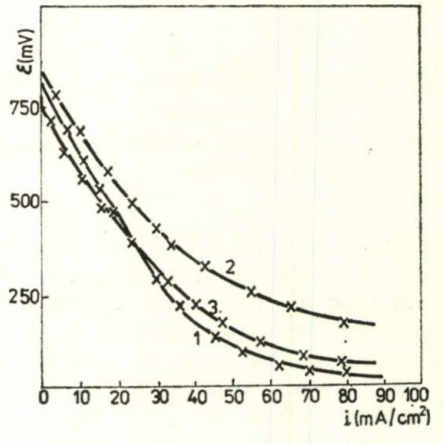



Fig. 2. Influenţa concentraţiei electrolitului asupra performanţelor electrozilor de oxigen: *1* — 50% $H_3PO_4$; *2* — 68% $H_3PO_4$; *3* — 83% $H_3PO_4$.

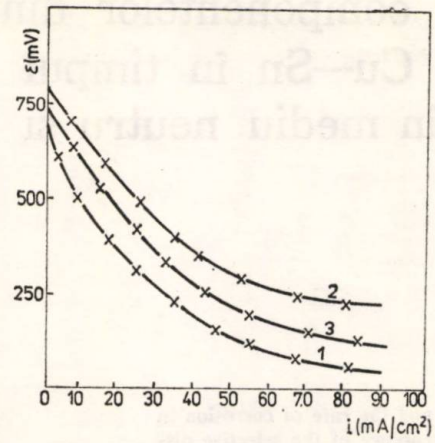



Fig. 3. Influenţa concentraţiei catalizatorului asupra performanţelor electrozilor de oxigen:
*1* — 5% PcFe; *2* — 10% PcFe; *3* — 30% PcFe.

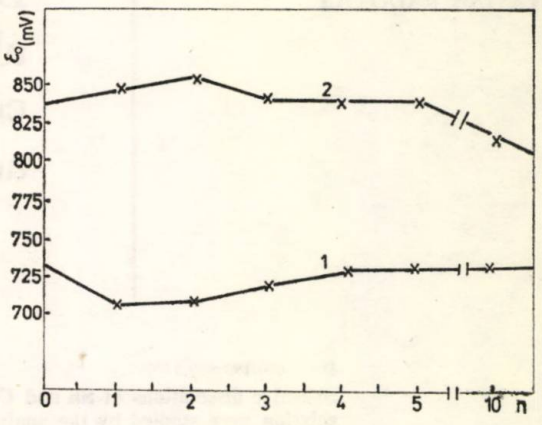



Fig. 4. Variaţia potenţialului staţionar cu numărul de polarizări efectuate:
*1* — electrozi fără catalizator; *2* — electrozi cu un conţinut de 10% PcFe.

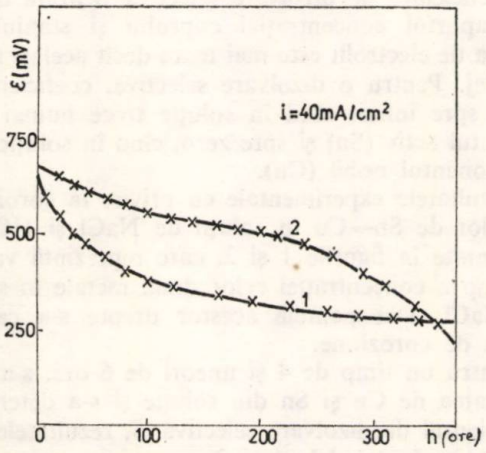



Fig. 5. Comportarea electrozilor, sub sarcină, în funcţie de timp:
*1* — electrozi neactivaţi; *2* — electrozi activaţi cu PcFe 10%.

derată ca o bază neutră ce s-ar protona în decursul procesului de electroreducere a oxigenului. După cum se ştie, aciditatea Hammet variază cu concentraţia acidului; pentru confirmarea explicaţiei se cer însă efectuate studii cinetice complete.

Pentru îmbunătăţirea performanţelor electrozilor preparaţi s-a urmărit efectul concentraţiei catalizatorului încorporat asupra caracteristicilor densitate de curent — potenţial (fig. 3). Scăderea performanţelor la un conţinut prea ridicat de PcFe (de ex. 20%) s-ar putea datora creşterii rezistenţei ohmice a electrozilor, deoarece ftalocianina este mult mai slab conductoare decît cărbunele.

Verificarea reproductibilităţii valorilor înregistrate s-a făcut prin urmărirea potenţialului staţionar $\varepsilon_0$. Pentru electrozii fără catalizatori (fig. 4, curba *1*) $\varepsilon_0$ se situează în jurul valorii de —730 mV/ENH. Valoarea lui $\varepsilon_0$ scade simţitor după prima polarizare dar revine la valoarea iniţială după aproximativ patru polarizări şi rămîne în continuare constantă. Pentru electrozii cu un conţinut de 10% PcFe, potenţialul staţionar oscilează în jurul valorii de —830 mV/ENH (fig. 4, curba *2*). Interesantă este în acest caz creşterea valorii lui $\varepsilon_0$ după primele polarizări; după aproximativ patru polarizări $\varepsilon_0$ scade din nou la valoarea iniţială, se menţine constant un anumit timp, după care scade continuu. Creşterea concentraţiei de catalizator duce la creşterea valorii lui $\varepsilon_0$ dar aceasta nu înseamnă că electrozii posedă proprietăţi electrocatalitice mai bune; în cazul electrozilor cu un conţinut de 20% PcFe, $\varepsilon_0$ este mai mare decît în cazul electrozilor cu 10% PcFe, dar caracteristicile potenţial — densitate de curent demonstrează funcţionarea mai eficientă a celor din urmă. Valoarea potenţialului staţionar nu constituie deci un criteriu calitativ pentru electrozi; ea dă informaţii preţioase numai în privinţa reproductibilităţii caracteristicilor.

Creşterea concentraţiei electrolitului are o influenţă similară asupra valorii potenţialului staţionar.

Urmărirea comportării electrozilor în timp, sub sarcină (40 mA/cm²), a dus la rezultatele redate în figura 5. Curba *1*, înregistrată pe electrozi neactivaţi, arată o scădere a potenţialului după aproximativ 150 de ore şi instalarea unui potenţial relativ constant pentru o funcţionare mai îndelungată. Curba *2*, înregistrată pe electrozi activaţi cu PcFe 10%, nu prezintă o scădere pronunţată a valorii potenţialului decît după aproximativ 300 de ore de funcţionare. Odată cu scăderea progresivă a potenţialului s-a observat colorarea treptată în verde a soluţiei de electrolit, ceea ce sugerează transformări chimice ale electrocatalizatorului: poate să aibă loc fie o trecere a fierului, sub formă ionică, în soluţie, fie o desorbţie a ftalocianinei care în urma protonării a devenit cation solubil. Aceste explicaţii au caracter prezumtiv şi sînt necesare studii suplimentare pentru a se stabili condiţiile unei funcţionări mai trainice a electrozilor activaţi (legarea mai puternică a catalizatorului pe cărbune-suport).

**Bibliografie**

1. COOK, H. A. J. Chem. Soc., London, 1938, p. 1761.
2. COOK, H. A. J. Chem. Soc., London, 1938, p. 1774.
3. HAECKER, W. JAHNKE, H. SCHÖNBORN, M. şi ZIMMERMANN, G. Katalyse an phtalocyanine p. 71, Stuttgart, Georg Thiene Verlag, 1973.
4. JAHNKE, H. Physik. Chem. 72, 1968, p. 1055.
5. JAHNKE, H. şi SCHÖNBORN, M. „3-es Journées Int. d'Etude des piles à Combustible", Bruxelles, 1969, Comptes Rendus, p. 60.
6. ALT, H. BINDER, H. şi SANDSTEDE, G. J. Catal. 28, 1973, p. 8.
7. SAVY, M. ANDRO, P. şi BERNARD, G. Electrochimica Acta, 19, 1974, p. 403.

* * *

BELARISA POPESCU
OCTAVIAN RADOVICI

# Dizolvarea componentelor din aliajele de Cu—Sn în timpul coroziunii în mediu neutru și acid

D.C. 620.193:669.35'6

**Selective dissolutions of Sn and Cu from Sn-Cu alloys and the rate of corrosion in solution were studied by the analytical method. The occurence of the selective dissolution of Sn-Cu alloys is due to the functioning of the local corrosion cell.**

Dizolvarea metalelor din aliaje face obiectul a numeroase cercetări [1—5]. Una dintre cele mai interesante și mai puțin cunoscute probleme o constituie apariția în exces a componentei nobile pe suprafața de aliaj supusă coroziunii, în urma dizolvării selective.

## Partea experimentală

Studiul coroziunii pe aliaje binare de Cu—Sn de diferite compoziții s-a făcut determinînd fracțiunile fiecărui component al aliajului studiat în mediul de electrolit prin dozări gravimetrice de Cu și Sn.

Staniul s-a dozat în soluție acidulată cu HCl (1:1) cu ajutorul unei soluții de $K_2Cr_2O_7 10^{-3}n$, în prezență de difenilamină. Titrarea s-a efectuat în curent de $CO_2$, pentru a împiedica oxidarea ionului stanos.

Cuprul s-a dozat în soluție bazică, pînă la $pH = 8$, cu complexon III $10^{-3}$N, în prezența indicatorului negru de eriocrom T.

S-a lucrat cu aliaje de Cu—Sn cu compoziția: 8% Sn + 92% Cu; 15,95% Sn + 84,05% Cu; 23,35% Sn + 86,65% Cu; 27,91% Sn + 72,09% Cu; 49,37% Sn + 50,63% Cu; 59,86% Sn + 40,14% Cu și 75% Sn + 25% Cu în soluție de NaCl 0,5 N și HCl 0,5 N.

În plus, s-au făcut dozări de Sn și Cu în timpul polarizării anodice a aliajelor de Sn—Cu cu ajutorul unui montaj intensiostatic.

## Rezultate și discuții

Pentru a pune în evidență dizolvarea selectivă a componentelor din aliaj, s-a urmărit raportul concentrației de cupru și de staniu în soluția de electrolit, comparativ cu același raport în proba de aliaj supusă coroziunii.

Pentru compararea comportării diferitelor aliaje s-a folosit drept coeficient de dizolvare selectivă $S$ raportul dintre rapoartele concentrației componentelor metalice în soluția de electrolit și aliaj:

$$S = \frac{\left(\frac{C_{Sn}}{C_{Cu}}\right)_{\text{soluții}}}{\left(\frac{C_{Sn}}{C_{Cu}}\right)_{\text{aliaj}}}$$

Coeficientul de dizolvare selectivă $S$ arată de cîte ori raportul concentrației cuprului și staniului în soluția de electrolit este mai mare decît același raport în aliaj. Pentru o dizolvare selectivă, coeficientul $S$ tinde spre infinit cînd în soluție trece numai componentul activ (Sn) și spre zero, cînd în soluție trece componentul nobil (Cu).

Rezultatele experimentale cu privire la coroziunea aliajelor de Sn—Cu în soluții de NaCl și HCl sînt prezentate în figurile 1 și 2, care reprezintă variația în timp a concentrației celor două metale în soluția de NaCl. Din pantele acestor drepte s-a calculat viteza de coroziune.

Pentru un timp de 4 și uneori de 6 ore, s-a titrat cantitatea de Cu și Sn din soluție și s-a determinat coeficientul de dizolvare selectivă $S$, rezultatele fiind prezentate în tabelele 1 și 2.

Se constată că pentru aliajele de Cu—Sn cu un conținut de 8% și 14% Sn, deci aliaje cu exces de cupru, în soluția de NaCl sînt prezenți numai ioni

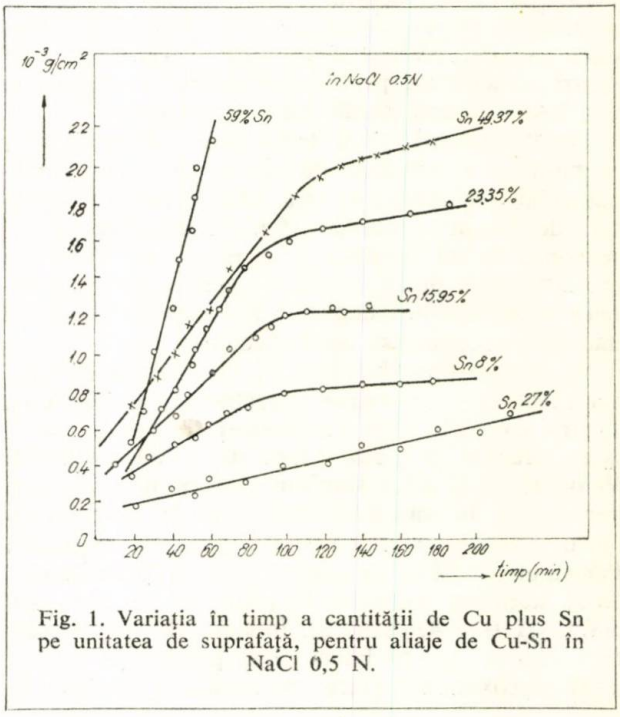



Fig. 1. Variația în timp a cantității de Cu plus Sn pe unitatea de suprafață, pentru aliaje de Cu-Sn în NaCl 0,5 N.

**Tabelul 1**

VITEZA DE COROZIUNE ŞI COEFICIENTUL DE DIZOLVARE SELECTIVĂ PENTRU ALIAJELE DE Cu-Sn ÎN NaCl 0,5N

| ALIAJ | $C_{Cu}$, g soluţie | $C_{Sn}$, g soluţie | S | $v_{cor}$ g/cm²/min |
|---|---|---|---|---|
| 8% Sn + 92% Cu | $1{,}2912 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 0 | $5{,}38 \cdot 10^{-6}$ |
| 14,95% Sn + 84,05% Cu | $1{,}815 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 0 | $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 23,35% Sn + 86,65% Cu | $0{,}4742 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}422 \cdot 10^{-3}$ | 1,2 | $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ |
| 27,91% Sn + 72,09% Cu | 0 | $1{,}560 \cdot 10^{-3}$ | | |
| | $0{,}1167 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}2513 \cdot 10^{-3}$ | 49 | $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| 49,37% Sn + 50,63% Cu | $3{,}325 \cdot 10^{-3}$ | $3{,}125 \cdot 10^{-3}$ | 0,8 | $2{,}68 \cdot 10^{-5}$ |
| 58,86% Sn + 40,14% Cu | 0 | $4{,}23 \cdot 10^{-3}$ | | $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ |
| 75% Sn + 25% Cu | 0 | $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ | | $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ |

**Tabelul 2**

VITEZA DE COROZIUNE ŞI COEFICIENTUL DE DIZOLVARE SELECTIVĂ PENTRU ALIAJE DE Sn-Cu ÎN HCl 0,5N

| ALIAJ | $C_{Cu}$, g soluţie | $C_{Sn}$, g soluţie | S | $v_{cor}$ g/cm²/min |
|---|---|---|---|---|
| 8% Sn + 92% Cu | $0{,}42 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 0 | $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| 14,95% Sn + 84,05% Cu | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 0 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| 23,35% Sn + 86,65% Cu | $0{,}71 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}249 \cdot 10^{-2}$ | 1 | $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ |
| 27,91% Sn + 72,09% Cu | $0{,}123 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}66 \cdot 10^{-2}$ | 34,9 | $1{,}48 \cdot 10^{-4}$ |
| 49,37% Sn + 50,63% Cu | $0{,}15 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}165 \cdot 10^{-2}$ | 1,3 | $0{,}246 \cdot 10^{-4}$ |
| 58,86% Sn + 40,14% Cu | 0 | $0{,}504 \cdot 10^{-2}$ | | $0{,}416 \cdot 10^{-4}$ |
| 75% Sn + 25% Cu | 0 | $0{,}9 \cdot 10^{-2}$ | | $0{,}75 \cdot 10^{-4}$ |

de Cu. Pentru aliajele cu un conţinut de 23,35% Sn raportul concentraţiilor ionilor de Cu şi Sn în soluţii este la fel ca cel din aliaj, prin urmare are loc o dizolvare uniformă a celor doi componenţi metalici Sn şi Cu din aliaj. Aliajul cu un conţinut de 27,91% Sn după 4 ore prezintă în soluţie numai ioni de staniu.

Urmărindu-se dizolvarea componenţilor din aliajul cu 27,91% Sn un timp mai îndelungat (6 ore) se constată apariţia unei cantităţi mici de cupru. Concentraţia ionilor de staniu este de 19 ori mai mare decît cea a ionilor de cupru, astfel încît raportul $\frac{C_{Sn}}{C_{Cu}}$ în soluţie şi în aliaj este de 49.

Viteza de coroziune corespunzătoare acestui aliaj are valoarea cea mai mică, $6{,}5 \cdot 10^{-6}$, arătînd că acest aliaj este cel mai rezistent în soluţii de NaCl 0,5 N.

Aliajul cu un conţinut de 49,37% Sn + 50,63% Cu prezintă o dizolvare uniformă $S = 0{,}8$. Aliajele cu un conţinut de 59,86% şi 75% Sn prezintă o dizolvare selectivă pe seama staniului, care se dizolvă în exclusivitate. Dizolvarea staniului determină o îmbogăţire în cupru a suprafeţei expuse, şi de aceea viteza de coroziune nu creşte proporţional cu conţinutul componenţei metalice active (Sn).

Aceste observaţii sînt confirmate de datele din figura 3, care arată dependenţa vitezei de coroziune de compoziţia aliajului.

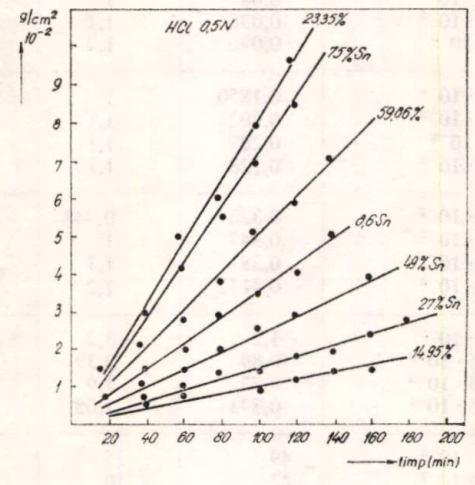



Fig. 2. Variaţia în timp a cantităţii de Cu plus Sn pentru aliajele de Sn-Cu în HCl 0,5 N.

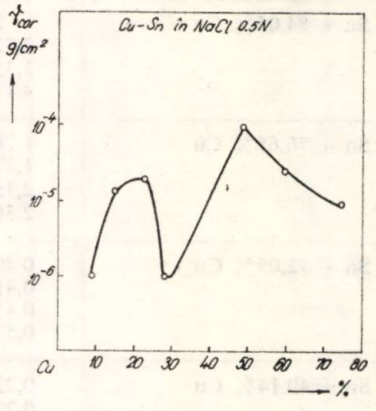



Fig. 3. Dependenţa vitezei de coroziune pentru aliajele Cu-Sn în funcţie de compoziţia aliajului.

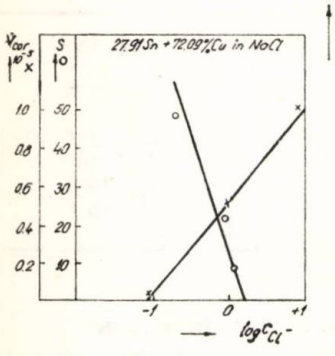



Fig. 4. Dependența coeficientului de dizolvare selectivă și a vitezei de coroziune de concentrația ionilor de clor.

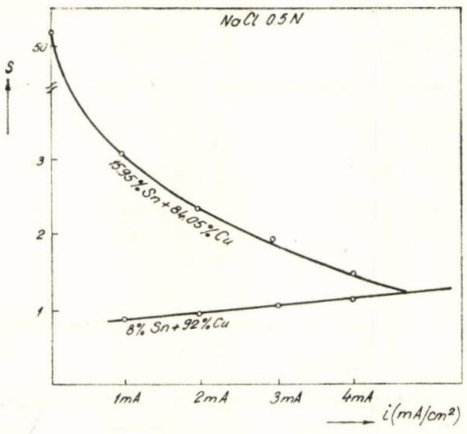



Fig. 5. Variația coeficientului de dizolvare selectivă cu curentul anodic aplicat pentru aliaje de Sn-Cu cu un conținut de 8 și 15,9% Sn.

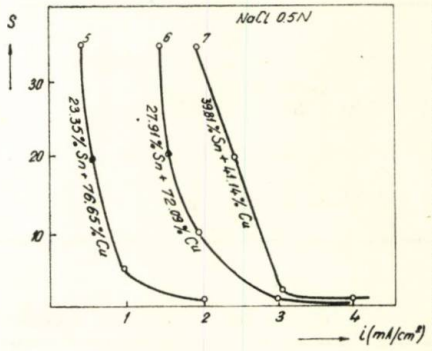



Fig. 6. Variația coeficientului de dizolvare selectivă cu curentul anodic impus pentru aliaje de Sn-Cu cu conținut de 23,35 27,91 și 59,86 Sn.

**Tabelul 3**

VARIAȚIA COEFICIENTULUI DE DIZOLVARE SELECTIVĂ ȘI A VITEZEI DE COROZIUNE PENTRU ALIAJUL CU 27,91% Sn + 72,09% Cu CU CONCENTRAȚIA IONILOR DE CLOR

| Soluție | $C_{Cu}$, g | $C_{Sn}$, g | S | $v_{cor}$ g/cm²/min |
|---|---|---|---|---|
| NaCl 0,5N | $0{,}1167 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}2513 \cdot 10^{-3}$ | 49 | $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ |
| NaCl 1N | $0{,}22 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}6984 \cdot 10^{-3}$ | 22,3 | $0{,}59 \cdot 10^{-5}$ |
| NaCl 1,5N | $0{,}625 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}1339 \cdot 10^{-3}$ | 9,8 | $1{,}16 \cdot 10^{-5}$ |

**Tabelul 4**

VARIAȚIA COEFICIENTULUI DE DIZOLVARE SELECTIVĂ CU CURENTUL ANODIC

| ALIAJ | $C_{Cu}$, g | $C_{Sn}$, g | $C_{Sn}/C_{Cu}$ soluție | S | i anodic, mA |
|---|---|---|---|---|---|
| 8% Sn + 92% Cu | $1{,}66 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}12 \cdot 10^{-3}$ | 0,072 | 0,9 | 1 |
| | $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}28 \cdot 10^{-3}$ | 0,08 | 1 | 2 |
| | $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}35 \cdot 10^{-3}$ | 0,088 | 1,1 | 3 |
| | $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 0,096 | 1,2 | 4 |
| 15,95% Sn + 84,05% Cu | $2 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}37 \cdot 10^{-3}$ | 0,1850 | 1 | 1 |
| | $2{,}72 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}55 \cdot 10^{-3}$ | 0,202 | 1,11 | 2 |
| | $3{,}35 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ | 0,209 | 1,15 | 3 |
| | $4{,}17 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}91 \cdot 10^{-3}$ | 0,128 | 1,14 | 4 |
| 23,35% Sn + 76,65% Cu | $1{,}28 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}42 \cdot 10^{-3}$ | 0,328 | 0,948 | 1 |
| | $1{,}87 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}65 \cdot 10^{-3}$ | 0,347 | 1 | 2 |
| | $2{,}15 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}82 \cdot 10^{-3}$ | 0,381 | 1,1 | 3 |
| | $2{,}36 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}98 \cdot 10^{-3}$ | 0,4152 | 1,2 | 4 |
| 27,91% Sn + 72,09% Cu | $0{,}401 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}41 \cdot 10^{-3}$ | 1,2 | 3,2 | 1 |
| | $0{,}41 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}356 \cdot 10^{-3}$ | 0,89 | 2,39 | 2 |
| | $0{,}45 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}325 \cdot 10^{-3}$ | 0,72 | 1,9 | 3 |
| | $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}865 \cdot 10^{-3}$ | 0,373 | 1,05 | 4 |
| 59,86% Sn + 40,14% Cu | $0{,}22 \cdot 10^{-3}$ | $10{,}78 \cdot 10^{-3}$ | 49 | 35 | 1 |
| | $0{,}29 \cdot 10^{-3}$ | $12{,}18 \cdot 10^{-3}$ | 42 | 30 | 2 |
| | $0{,}30 \cdot 10^{-3}$ | $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ | 28 | 20 | 3 |
| | $0{,}49 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}686 \cdot 10^{-3}$ | 1,4 | 1 | 4 |

Caracterul electrochimic diferit al celor două componente metalice în aliaj, prezența mai multor faze asigură existența elementelor locale de coroziune. Funcționarea elementelor locale de coroziune determină dizolvarea selectivă a componentelor în aliaj.

Pentru aliajele de Sn—Cu supuse coroziunii în mediu de HCl 0,5N se constată că odată cu creșterea conținutului de staniu aliajul nu-și mărește viteza de coroziune cum era de așteptat, ci acesta scade.

Această comportare se datorește ionilor de clor, care favorizează dizolvarea cuprului, cu formare de CuCl și ioni complecși de $CuCl_3^{2-}$. Odată cu micșorarea conținutului de Cu acest efect scade. În soluții de HCl, formarea complecșilor solubili de $CuCl_3^{2-}$ are loc mai ușor decît în NaCl, de aceea și vitezele de coroziune a aliajului sînt mai mari decît cele în NaCl. La fel ca pentru NaCl, viteza de coroziune cea mai mică o are aliajul de Sn—Cu cu 27,35% Sn în compoziție. Viteza de coroziune a acestui aliaj este de 20 ori mai mică decît cea a cuprului pur în HCl 0,5 N.

Pentru aliajul cel mai rezistent la coroziune, aliajul conținînd 27,91% Sn + 72,09% Cu, s-a urmărit și variația coeficientului de dizolvare selectivă și a vitezei de coroziune cu concentrația ionilor de $Cl^-$. S-a lucrat în soluții de NaCl 0,5 1 și 1,5 N. Datele sînt prezentate în tabelul 3.

Din aceste date se observă că cu cît concentrația ionilor de Cl este mai mare, cu atît crește cantitatea de ioni de Cu prezenți în soluții. Cu creșterea cantității de cupru ce trece în soluție, pe lîngă cea de staniu, dizolvarea componentelor metalice din aliaj devine mai uniformă, coeficientul de dizolvare selectivă micșorîndu-se de la 49 la 9,8.

Odată cu micșorarea coeficientului de dizolvare selectivă, viteza de coroziune crește, deoarece pe suprafața de aliaj expusă nu mai există un exces de atomi de cupru care să împiedice dizolvarea staniului.

Dependența coeficientului de dizolvare selectivă și a vitezei de coroziune de logaritmul concentrației ionilor de clor este lineară (fig. 4).

S-a urmărit dizolvarea anodică a metalelor din cîteva aliaje de Sn—Cu în timpul polarizării anodice. În soluții de NaCl, 0,5 N s-au făcut dozări de Sn și Cu la timpi diferiți, în timpul polarizării anodice, pentru o valoare constantă de curent, și s-a urmărit coeficientul dizolvării selective. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Datele experimentale din tabelul 4 cu privire la dizolvarea selectivă în timpul polarizării anodice arată o mare diferență în comportarea diferitelor aliaje. Astfel, pentru aliajul ce conține Cu în exces cu 8% Sn 14% Sn și 23% Sn coeficientul dizolvării selective rămîne aproape constant și egal aproximativ cu unitatea.

Pentru aliajele bogate în staniu, aliaje ce conțin și faza $\alpha$ și pentru aliajul cu compoziția 27,91% Sn și 72,09% Cu apare o dizolvare pronunțată selectivă cu trecerea în soluție a unei cantități mari de staniu. Odată cu creșterea curentului de polarizare anodică (fig. 5 și 6) dizolvarea metalelor din aliaj tinde să fie uniformă. Pentru aliajele bogate în Sn, 59,86% Sn, scăderea coeficientului de dizolvare selectivă este determinată, în primul rînd, de compoziția chimică, și apoi de structura cristalină a fazelor. O imagine completă a dizolvării aliajelor de Sn—Cu se obține folosind teoria pilelor locale de coroziune. Polarizarea anodică împiedică funcționarea pilelor locale de coroziune. La o densitate de curent suficient de mare, aliajul se dizolvă uniform pe toată suprafața, adică în soluție trec ionii ambelor componente în proporția dată de compoziția aliajului.

## Concluzii

1. Viteza de coroziune a aliajelor Cu—Sn în NaCl și HCl nu crește pe măsura creșterii conținutului de Sn. Cel mai rezistent la coroziune este aliajul cu 27,95% Sn și 72,05% Cu.

2. Dizolvarea componentelor din aliaj are loc selectiv. Cu ajutorul coeficientului de dizolvare selectivă s-au comparat aliajele și s-a putut explica comportarea lor la coroziune. Dizolvarea selectivă se datorește funcționării pilelor locale de coroziune.

3. S-a stabilit că polarizarea anodică determină o dizolvare uniformă.

4. Aliajul cu rezistența cea mai mare la coroziune în NaCl și HCl este aliajul cu compoziția 27,91% Sn și 72,09% Cu.

**Bibliografie**


1. MÜLLER, W. A. J. Electrochem. Soc. 107, nr. 3, 1960, p. 370.
2. MÜLLER, W. A. Corrosion 18, nr. 2, 1962, p. 73.
3. MÜLLER, W. A. J. Chem. Phys. 61, 1964, p. 54.
4. POURAIX, M. MUYLDER, I Corrosion Science 7, nr. 12, 1967, p. 789.
5. HARUYMA, S. și ASAWA, S. Corrosion Science 13, nr. 5, 1973, p. 395.

ROMANIȚA DOBRE

# Capacitatea de protecție a aminelor primare și secundare și a cromaților acestora cu 6 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă

D.C. 620.197:547.233

**The paper deals with the determination of the protection properties of the amines and of the respective chromates with 6—12 carbon atoms in the molecule. The weight loss method was used and the determinations were done in a corrodive atmosphere provided by a Weiss type corrodive chamber. The compounds had the concentration 9 g/m³.**

Capacitatea de protecție a aminelor și a sărurilor acestora se testează cu scopul de a se putea stabili o corelație între structura chimică și puterea de inhibare a coroziunii pentru substanțele utilizate drept inhibitori volatili [1-6].

Fenomenul de inhibare a coroziunii este un proces de o mare complexitate, care constă din interacțiunea reacțiilor catodice și anodice care au loc pe suprafața metalului supus acțiunii mediului corosiv. Datorită multiplelor influențe de ordin fizic și chimic prezente în procesul de inhibare a coroziunii, nu se poate vorbi de un mecanism general de acțiune a inhibitorului. În relația inhibitor — metal au loc fenomene electrochimice propriu-zise, la care se adaugă și procese de tip adsorbție-desorbție. Inhibarea coroziunii se poate realiza fie prin frînarea proceselor catodice sau anodice, fie, de cele mai multe ori, prin frînarea simultană a ambelor procese [7—9]. Pe lîngă aspectul electrochimic ce intervine în mecanismul de acțiune a inhibitorului, un rol important revine modului în care se realizează adsorbția inhibitorului pe suprafața metalului.

Mecanismele posibile de adsorbție a tuturor tipurilor de inhibitori, indiferent de natura heteroatomului care participă la procesul de inhibare a coroziunii, sînt prezentate în literatura de specialitate, dar se pune problema de a se stabili exact tipul de adsorbție și cum participă funcția ancoră la acest proces [10—12].

În ceea ce privește acțiunea inhibitoare a aminelor, aceasta este determinată de structura lor (compoziția chimică, dimensiuni, formă). Amina poate înlocui molecula de apă prin formarea legăturilor de hidrogen, îndepărtînd-o astfel de pe suprafața metalului, formînd pelicula protectoare [13]. Prezența sau absența catenelor laterale în structura unei amine, precum și posibila transformare a acesteia sub formă de sare cu o volatilitate mai scăzută, constituie factori care contribuie la modificarea puterii de inhibare a coroziunii a substanței utilizate drept inhibitor volatil [14—19].

În mod schematic, mecanismul inhibării coroziunii metalelor, se poate reda astfel: inhibitorul a cărui moleculă este polară, compus în general dintr-o funcție pe care o denumim „funcție ancoră" și un rest hidrocarbonat, se fixează pe suprafața metalului, orientînd restul hidrocarbonat înspre mediul corosiv, funcția ancoră determinînd procesul de fixare pe metal.

În lucrare se va prezenta o comparație a puterii de inhibare a coroziunii pentru amine cu 6 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă, cu structuri chimice diferite, și anume: amine primare lineare și ciclice și amine secundare cu catenă lineară. De asemenea se va stabili și modul în care blocarea electronilor liberi de la funcția ancoră de tip aminic (structura de sare) influențează asupra puterii de inhibare. S-au utilizat săruri de tip cromați neutri, deoarece din lucrări experimentale efectuate anterior s-a observat că aceste tipuri de săruri manifestă o protecție ridicată [20—22].

## Partea experimentală

Au fost studiate următoarele substanțe, grupate în funcție de structura chimică a lor: amine lineare primare, amine ciclice primare și amine lineare secundare, precum și cromații corespunzători acestor structuri.

Toate substanțele au fost testate la o concentrație de 9 g/m³ în condiții de coroziune accelerată, utilizînd o cameră de coroziune de tip Weiss.

Aprecierea datelor de coroziune s-a făcut în conformitate cu datele din literatură [24], calculîndu-se:

— viteza de coroziune, $K$, în g/m² zi, calculată cu relația:

$$K = \frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{St}$$

în care:

| | | |
|---|---|---|
| $\Delta G_1$ | reprezintă | pierderea în greutate, în $g$, în absența inhibitorului; |
| $\Delta G_2$ | — | pierderea în greutate, în $g$, în prezența inhibitorului; |
| $t$ | — | timp, zile; |
| $S$ | — | suprafața probei, m². |

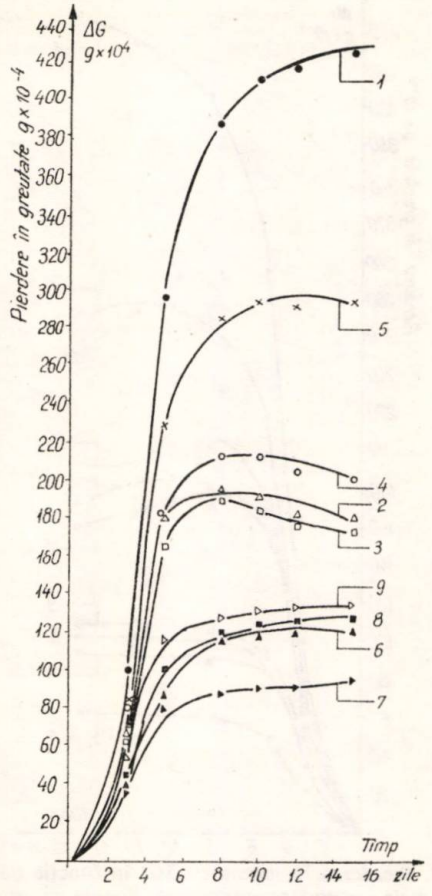



Fig. 1. Pierderea în greutate ($\Delta G$) în funcție de timp la aminele primare lineare și cromații acestora, la o concentrație de 9 g/m³:

1 — martor; 2 — *n*-hexilamină; 3 — *n*-octilamină; 4 — *n*-decilamină; 5 — *n*-dodecilamină; 6 — cromat de *n*-hexilamină; 7 — cromat de *n*-octilamină; 8 — cromat de *n*-decilamină; 9 — cromat de dodecilamină.

Probele sînt confecționate din OL 38 cu dimensiunile de 30×30×4 mm.

— protecția, $P$ în %, calculată cu relația:

$$P = \frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{\Delta G_1} \times 100$$

în care toate mărimile au semnificația dată:

— penetrația, $p$, în mm/an, calculată cu relația:

$$p = \frac{K \times 8{,}76}{d}$$

în care $d$—este densitatea metalului din care este construită proba, respectiv 7,5 g/cm³.

Determinările experimentale ale puterii de inhibare a substanțelor studiate s-au executat prin metoda pierderii în greutate. Modul de lucru, prelucrarea și curățirea probelor, precum și aparatura în care au fost efectuate determinările sînt descrise în alte lucrări [23, 24].

## Rezultate și discuții

Datele privind pierderea în greutate pentru substanțele testate sînt prezentate în figurile 1—3. Din analiza acestor date rezultă că pierderea în greutate pentru aminele testate crește cu timpul pînă la atingerea valorii de 8 zile, după care se obține o variație constantă sau ușor scăzută. Pierderea în greutate pentru majoritatea cromaților testați cunoaște în prima parte a intervalului o creștere bruscă, după care staționează. Cromații aminelor ciclice se caracterizează prin faptul că după un interval de 8 zile valoarea pierderii în greutate începe să scadă substanțial. Cea mai scăzută valoare se înregistrează pentru cromatul de ciclohexilamină, cromatul de ciclooctilamină și cromatul de dibutilamină. Cea mai ridicată valoare este înregistrată pentru cromatul de dodecilamină, cromatul de decilamină și cromatul de *n*-hexilamină.

Viteza de coroziune, protecția și penetrația au fost calculate cu formulele indicate în capitolul 1 al lucrării. În tabelul 1 se prezintă aceste mărimi pentru toate tipurile de substanțe testate, după un interval de 15 zile de încercări efectuate. Din datele prezentate în tabelul 1 se observă că protecția cea mai ridicată este asigurată de dibutilamină, iar cea mai scăzută de dodecilamină. În general, protecția este scăzută datorită fie volatilității ridicate a aminei, fie lipsei

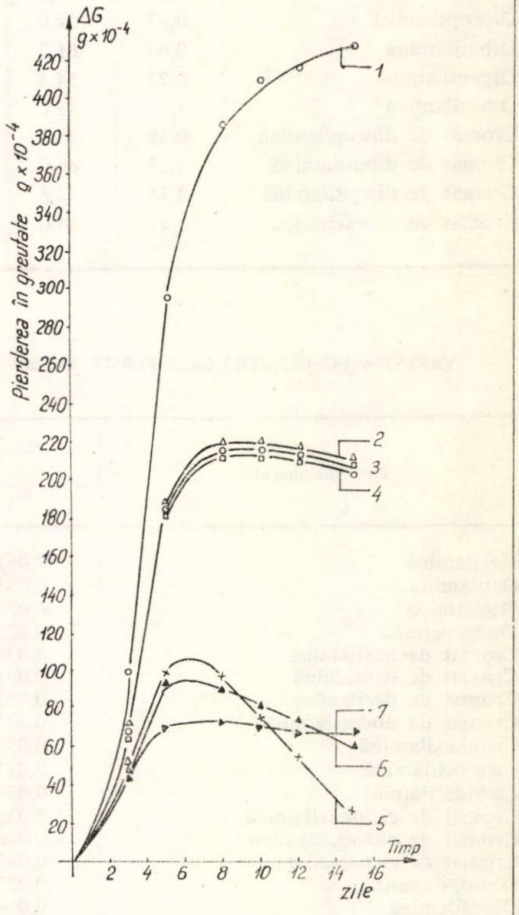



Fig. 2. Pierderea în greutate ($\Delta G$) în funcție de timp la aminele primare ciclice și cromații acestora, la o concentrație de 9 g/m³:

1 — martor; 2 — ciclohexilamină; 3 — ciclooctilamină; 4 — ciclodecilamină; 5 — cromat de ciclohexilamină; 6 — cromat de ciclooctilamină; 7 — cromat de ciclodecilamină.

**Tabelul 1**

VITEZA DE COROZIUNE, PROTECȚIA ȘI PENETRAȚIA DUPĂ UN INTERVAL DE 15 ZILE DE ACȚIUNE A INHIBITORILOR TESTAȚI

| Tipul inhibitorului | Viteza de coroziune, $K$, g/m²·zi | Protecția $P$, % | Penetrația, mm/an |
|---|---|---|---|
| Hexilamina | 0,68 | 57,5 | 0,03264 |
| Octilamina | 0,66 | 59,4 | 0,03168 |
| Decilamina | 0,75 | 52,5 | 0,03600 |
| Dodecilamina | 1,26 | 31,3 | 0,06048 |
| Cromat de hexilamină | 0,45 | 71,4 | 0,02160 |
| Cromat de octilamină | 0,34 | 78,0 | 0,01632 |
| Cromat de decilamină | 0,47 | 69,8 | 0,02256 |
| Cromat de dodecilamină | 0,49 | 68,4 | 0,02352 |
| Ciclohexilamină | 0,79 | 50,0 | 0,03792 |
| Ciclooctilamină | 0,77 | 51,2 | 0,03696 |
| Ciclodecilamină | 0,76 | 52,0 | 0,07584 |
| Cromat de ciclohexilamină | 0,09 | 94,0 | 0,00432 |
| Cromat de ciclooctil-amină | 0,22 | 85,8 | 0,01056 |
| Cromat de ciclodecil-amină | 0,25 | 83,9 | 0,01200 |
| Dipropilamină | 0,67 | 59,0 | 0,03216 |
| Dibutilamină | 0,64 | 61,2 | 0,03072 |
| Dipentilamină | 0,72 | 54,3 | 0,03456 |
| Dihexilamină | 1,10 | 35,6 | 0,05380 |
| Cromat de dipropilamină | 0,38 | 75,7 | 0,02304 |
| Cromat de dibutilamină | 0,23 | 86,0 | 0,01104 |
| Cromat de dipentilamină | 0,35 | 77,5 | 0,01680 |
| Cromat de dihexilamină | 0,41 | 74,0 | 0,01968 |

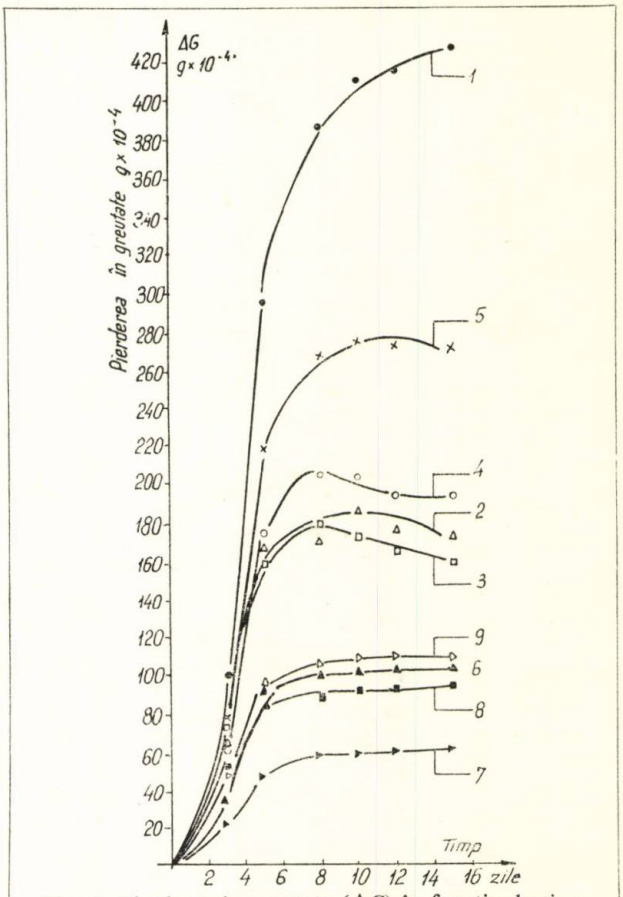



Fig. 3. Pierderea în greutate ($\Delta G$) în funcție de timp la aminele secundare cu catenă lineară și cromații acestora, la o concentrație de 9 g/m³:

1 — martor; 2 — dipropilamină; 3 — dibutilamină; 4 — dipentilamină; 5 — dihexilamină; 6 — cromat de dipropilamină; 7 — cromat de dibutilamină; 8 — cromat de dipentilamină; 9 — cromat de dihexilamină.

**Tabelul 2**

VARIAȚIA PENETRAȚIEI LA DIFERITE INTERVALE DE TIMP PENTRU SUBSTANȚELE TESTATE CA INHIBITORI VOLATILI DE COROZIUNE

| Tipul inhibitorului | Penetrația, mm/an | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Timp, zile | | | | |
| | 3 | 5 | 8 | 10 | 12 |
| Hexilamina | 0,06104 | 0,08640 | 0,06528 | 0,05088 | 0,04128 |
| Octilamina | 0,06720 | 0,08304 | 0,06096 | 0,04896 | 0,03984 |
| Decilamina | 0,07584 | 0,09408 | 0,06912 | 0,05568 | 0,04512 |
| Dodecilamina | 0,12768 | 0,16896 | 0,11712 | 0,09408 | 0,07680 |
| Cromat de hexilamină | 0,03648 | 0,05952 | 0,03840 | 0,03120 | 0,02640 |
| Cromat de octilamină | 0,03120 | 0,04272 | 0,02832 | 0,02400 | 0,02016 |
| Cromat de decilamină | 0,03792 | 0,05328 | 0,03984 | 0,03312 | 0,02784 |
| Cromat de dodecilamină | 0,04704 | 0,06104 | 0,04176 | 0,03456 | 0,02928 |
| Ciclohexilamină | 0,07968 | 0,09880 | 0,07428 | 0,05856 | 0,04752 |
| Ciclooctilamină | 0,07776 | 0,09696 | 0,07104 | 0,05712 | 0,04656 |
| Ciclodecilamină | 0,09504 | 0,06960 | 0,05616 | 0,04560 | 0,03648 |
| Cromat de ciclohexilamină | 0,03648 | 0,05148 | 0,03168 | 0,01968 | 0,01200 |
| Cromat de ciclooctilamină | 0,04080 | 0,04992 | 0,02976 | 0,02160 | 0,01632 |
| Cromat de ciclodecilamină | 0,04273 | 0,03744 | 0,02400 | 0,01872 | 0,01488 |
| Dipropilamină | 0,03264 | 0,06912 | 0,08352 | 0,04944 | 0,04032 |
| Dibutilamină | 0,06422 | 0,07968 | 0,05856 | 0,04752 | 0,03840 |
| Dipentilamină | 0,07296 | 0,09072 | 0,06624 | 0,05328 | 0,04320 |
| Dihexilamină | 0,11184 | 0,13920 | 0,10176 | 0,08208 | 0,06720 |
| Cromat de dipropilamină | 0,03120 | 0,07296 | 0,03312 | 0,02736 | 0,02730 |
| Cromat de dibutilamină | 0,01968 | 0,02640 | 0,02016 | 0,01632 | 0,01440 |
| Cromat de dipentilamină | 0,04416 | 0,04512 | 0,02976 | 0,02496 | 0,02064 |
| Cromat de dihexilamină | 0,04400 | 0,05040 | 0,03504 | 0,02976 | 0,02496 |

de contact direct amină-metal. În ceea ce priveşte protecţia asigurată de cromaţi, se observă că cromatul de ciclohexilamină asigură cea mai ridicată valoare, iar cea mai scăzută este realizată de cromatul de dodecilamină.

Datorită volatilităţii mai bune a aminelor ar fi fost de aşteptat ca acestea să manifeste un efect de inhibare sporit; totuşi, cromaţii, deşi au o volatilitate mai scăzută, înregistrează o protecţie mai ridicată, aceasta explicîndu-se prin faptul că în cazul aminelor inhibarea este catodică, în timp ce în cazul cromaţilor de amine au loc procese de frînare atît a reacţiei catodice, cît şi anodice. Acest mecanism de acţiune este de altfel prezentat în multe studii din literatura de specialitate [4—6] pentru substanţe similare ca structură.

În tabelul 2 se dă variaţia penetraţiei cu timpul pentru toate tipurile de substanţe testate. Din analiza datelor se observă că pentru toate substanţele testate apare un maxim al valorii penetraţiei după un interval de 8 zile de acţiune a inhibitorului. Peste această valoare de maxim, penetraţia înregistrează o scădere continuă.

Datele experimentale obţinute arată că în seriile omoloage cercetate aminele primare şi secundare manifestă un efect inhibitor destul de apropiat. În general, bazicitatea crescută a aminelor determină o mărire substanţială a puterii de protecţie, cu condiţia ca substituenţii de la hidrogenul aminic să nu manifeste efecte de împiedicare sterică a adsorbţiei substanţei pe suprafaţa metalului.

Protecţia conferită de aminele secundare testate în această lucrare variază invers proporţional cu masa moleculară, respectiv cu lungimea substituenţilor de la azotul aminic, aceasta datorită micşorării volatilităţii şi unei posibile împiedicări sterice care să afecteze adsorbţia aminei pe suprafaţa metalului.

Aminele primare care conţin în moleculă un radical de tip ciclic se adsorb pe suprafaţa metalului după sistemul ciupercă, şi datorită suprafeţei mari a ciclurilor gradul lor de îngrămădire pe unitatea de suprafaţă metalică este cu mult mai scăzut în raport cu cel conferit de aminele primare şi secundare. Din acest motiv, suprafaţa acoperită de radicalul hidrocarbonat hidrofob este mică şi deci puterea lor de protecţie este mai scăzută faţă de acelaşi indicator înregistrat la aminele primare şi secundare [6].

Sărurile de amine determină o frînare a reacţiei de ionizare a metalelor, observîndu-se o oarecare accelerare a reacţiei catodice de reducere a oxigenului. Frînarea reacţiei anodice nu se poate explica numai prin acţiunea de pasivare a ionilor obţinuţi datorită disocierii sau hidrolizei compuşilor obţinuţi [9].

Cromaţii de amine testaţi manifestă o protecţie diferită, aceasta fiind în funcţie de structura aminei de la care provin. În general efecte de inhibare destul de ridicate manifestă cromaţii proveniţi de la aminele secundare şi cele ciclice.

## Concluzii

Lucrarea încearcă să stabilească o legătură între structura chimică a substanţelor testate şi efectul lor de inhibare a coroziunii. În acest sens se pot sublinia următoarele:

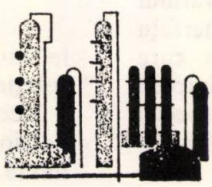
— efectul de inhibare a coroziunii realizat de amine este cu mult mai scăzut decît cel obţinut de la cromaţii neutri corespunzători ca număr de atomi de carbon;

— efectul inhibitor este diferenţiat în funcţie de numărul de atomi de carbon din structura substanţei şi de tipul şi numărul radicalilor substituiţi la atomul de azot;

— aminele lineare şi secundare testate manifestă un efect inhibitor destul de apropiat; există însă mari deosebiri între aceste tipuri de amine şi cele primare cu radical ciclic, în ceea ce priveşte efectul inhibitor.

**Bibliografie**


1. ROSENFELD, I. L., PERSIANTSEVA, V. P. şi TERENTEEV, P. B. Second International Congress Metallic Corrosion, New-York City, 1963, Published 1966, p. 326.
2. ROSENFELD, I. L. şi PERSIANTSEVA, V. P. Himiceskaia nauka i promişlenosti, 3, nr. 4, 1958, p. 500.
3. NATHAN, I. Corrosion, **6**, 1953, p. 19.
4. BACKER, H. R. Ind. Eng. Chemie, **46**, nr. 12, 1954, p. 2592.
5. KAISSER, W. D. Korrosion, **8**, nr. 1, 1977, p. 3.
6. ROSENFELD, I. L., PERSIANTSEVA, V. P. şi TERENTIEV, P. B. Second Congress on Metallic Corrosion, London Butterworths, 1962, p. 651.
7. AKSTINAT, M. H. Werkstoffe und Korrosion **21**, nr. 4, 1970, p. 526.
8. EVANS, U. N. Metallic Corrosion Pasivity and Protection, Londra 1968, p. 534.
9. HORNER, L., Corrosion, **16**, 1963, p. 97.
10. DOBRE, R. Rev. Chim. **26**, nr. 4, 1975, p. 313.
11. DRIMUŞ, I., ADAMACHE, I. şi LUDOŞAN, E., Inhibitori de coroziune, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, p. 30.
12. FUNKHOUSER, J. G. Corrosion, **17**, 1961, p. 6.
13. RANEY, M. W., Corrosion Inhibitors Manufactures and Tehnology 1976, p. 86.
14. ANTROPOV, I. L. Transaction of conference on electrochemical, AN. U.R.S.S., Published Moskva, 1953, p. 380.
15. MANTOVANI, I., Mettalurghia Italiana, **47**, nr. 10, 1955, p. 333.
16. RIPAN, R., Chimia metalelor, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969, p. 86.
17. TRABA NELLI, G., FIEGNA, A. şi CARASSITI, V., Tribune de CEBEDEAU, **20**, nr. 288, 1967, p. 460.
18. PUTILOVA, I. N., BALEZIN S. A. şi BARANIK, W. P. Inhibitorii Korozii Metallov", Moskva, 1958, p. 92.
19. HACHERMAN, N., SNAVELY, E. S. şi PAYNE, J. S. J. Electrochem. Soc., **113**, 1966, p. 677.
20. DOBRE, R. şi DRIMUŞ, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **26**, nr. 1, 1975, p. 10.
21. DOBRE, R., DRIMUŞ, I. şi MUCSI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 8, 1978, p. 759.
22. DOBRE, R., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 6, 1978, p. 564.
23. * * * STAS 6976-67 şi 7294-65, Standarde generale grupa U 25.

CONSTANTIN LUCA
CORNEL BALOESCU
GHEORGHE SEMENESCU
TUDOR ŢOLEA
ELENA SEMENESCU

# Senzori electrochimici pentru dozarea unor produse farmaceutice

D.C. 543.257.1:615.7

**Eleven $R^+R'^-$ type liquid membrane electrodes, used as activity indicators in eleven pharmaceutical $R^+$ specie products- Papaverine, Procaine, Pyridoxin, Quinidine, Chlorpromazin, Ephedrine, Amphetamine, Thiamine, Emetin solutions have been obtained.**

**The primary characteristics of these electrodes have been determined along with the using conditions during both direct and analysing products titration potentiometric measurements have been indicated.**

Realizarea de noi senzori electrochimici şi utilizarea lor în metodele potenţiometrice de analiză constituie una dintre direcţiile de mare actualitate, care preocupă numeroase laboratoare de cercetare şi de asemenea o serie de firme producătoare. În ultimii ani au fost obţinuţi electrozi cu membrană solidă şi lichidă, selectivi pentru diverşi anioni şi cationi minerali [1—7], care şi-au găsit o largă utilizare în cele mai variate domenii ale industriei şi cercetării.

O direcţie de perspectivă a senzorilor electrochimici o constituie în prezent folosirea acestora în metodele potenţiometrice de dozare a unor produse organice [8—11].

În acest articol sînt prezentate rezultatele obţinute în studiul unei noi serii de electrozi cu membrană lichidă, care permit dozarea potenţiometrică, directă sau prin titrare a unsprezece produse farmaceutice: papaverină, procaină, piridoxină, etacridină, chinidină, amilocaină, cloropromazină, efedrină, amfetamină, tiamină şi emetină.

În acest scop au fost realizaţi unsprezece electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă avînd ca substanţă activă o pereche de ioni de tip $R^+ R'^-$, în care $R^+$ este un cation derivat de la produsele amintite, mai exact de la clorhidraţii acestora, iar $R'^-$ este un anion organic cu dimensiuni mari, comparabile cu cele ale cationului $R^+$.

## Mecanismul de funcţionare a electrozilor de tip $R^+R'^-$

Mecanismul de funcţionare a electrozilor de tip $R^+R'^-$ este similar celui prezentat la electrozii anion-selectivi de tip $R^+X^-$ sau cation-selectivi de tip $R^-y^+$ [3].

Se admite şi în acest caz, că sediul primar al proceselor de electrod este localizat la nivelul stratului dublu electrochimic care se formează la interfaţa dintre cele două lichide nemiscibile, soluţia care conţine perechea electrochimic activă $R^+R'^-$ într-un solvent nemiscibil cu apa şi soluţia apoasă a speciei de analizat, în cazul de faţă $R^+$. Sistemul electrochimic care caracterizează electrozii studiaţi poate fi schematizat astfel:

| Soluţia apoasă de analizat conţinînd ionul $R^+$ | Strat-limită | Soluţie a perechii de ioni $R+R'^-$ într-un solvent organic nemiscibil cu apa, impregnată într-o bară de cărbune vegetal. | Fir de oţel inoxidabil | (I) |
|---|---|---|---|---|
| (Faza 1) | (Faza 2) | (Faza 3) | | |

în care „stratul-limită" constituie sediul primar al proceselor de electrod.

În stratul-limită apar fenomene de orientare a sarcinilor, care se datoresc pe de o parte naturii ionilor $R^+$ şi $R'^-$ şi pe de altă parte caracterului polar al apei faţă de solventul fazei 3. Orientarea ionilor în stratul-limită este similară formării unui strat dublu electrochimic, pe seama căruia se pot explica multe din particularităţile acestor senzori.

Acest fenomen permite existenţa echilibrelor:

$$\begin{aligned} R^+ + e &\rightleftarrows R^\bullet \\ R'^- - e &\rightleftarrows R'^\bullet \\ R^+ + R'^- &\rightleftarrows R^\bullet + R'^\bullet \end{aligned} \qquad (1)$$

care sînt puternic deplasate spre stînga şi în care $R^+$ şi $R'^-$ sînt speciile ionice, iar $R^\bullet$ şi $R'^\bullet$ sînt speciile radicalice, instabile, care iau naştere în urma transferului de sarcină. Echilibrele (1) caracterizează mecanismul transferului electronic la interfaţa dintre cele două faze şi sînt deplasate uşor spre dreapta cînd lanţul electrochimic se află într-un circuit închis necompensat. O revenire spre stînga a acestor echilibre are loc în condiţiile măsurătorilor statopotenţiometrice la curent nul.

Pe baza celor discutate în cadrul mecanismului de funcţionare, se poate deduce [12] expresia potenţialului de membrană în raport cu specia $R^+$:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln (a_{R^+})_1 \qquad (2)$$

în care $(a_{R+})_1$ reprezintă activitatea ionului $R^+$ în soluţia de analizat (faza 1).

Deoarece în cazul electrozilor de tip $R^+R'^-$ cei doi ioni $R^+$ şi $R'^-$ apar simultan la nivelul stratului limită, aceşti electrozi răspund analog şi în raport

cu activitatea ionului $R'^-$ din faza 1, după o relaţie similară:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln (a_{R'^-})_1 \qquad (3)$$

Cum în general, prezenţa simultană în soluţia apoasă de analizat (faza 1) a ionilor $R^+$ şi $R'^-$ este improbabilă, din cauza solubilităţii reduse a compuşilor de tip $R^+R'^-$ în apă, răspunsul mixt, cationic şi anionic, al acestor electrozi constituie o caracteristică utilă, permiţînd folosirea lor la titrarea potenţiometrică prin precipitare a unuia dintre ioni cu celălalt, saltul de potenţial corespunzător punctului de echivalenţă fiind mai mare decît cel care s-ar fi obţinut în cazul cînd electrodul ar fi răspuns numai la unul dintre aceşti ioni.

## Construcţia şi caracteristicile electrozilor realizaţi

Electrozii menţionaţi au fost realizaţi folosind ca fază organică (faza 3) soluţiile în nitrobenzen ale perechilor de ioni indicate în tabelul 1. Corpul electrodului a fost realizat din teflon, aşa cum s-a arătat în lucrările anterioare [3, 9, 10]. S-a renunţat la electrodul intern de referinţă, potenţialul membranei fiind preluat direct de un fir de oţel inoxidabil în contact cu suportul conductiv al membranei, alcătuit dintr-o bară de cărbune vegetal.

Compuşii $R^+R'^-$ au fost repartizaţi în stare solidă prin precipitare, amestecînd soluţia unei sări solubile a ionului $R^+$ cu soluţia apoasă a unei sări solubile a ionului $R'^-$. Precipitatele obţinute au fost spălate de 12 ori cu apă bidistilată şi uscate la temperatura camerei. Cu cele unsprezece precipitate $R^+R'^-$ prezentate în tabelul 1 s-au preparat soluţii $10^{-3}$M în nitrobenzen, care au constituit apoi faza organică (faza 3) pentru construcţia electrozilor.

Pentru studierea răspunsului electrozilor realizaţi s-au folosit soluţii-standard din cele unsprezece produse farmaceutice (clorhidraţi) din tabelul 1.

În acest scop au fost determinate la 25°C tensiunile electromotoare ale celulelor electrochimice formate din electrodul cu membrană şi un electrod de referinţă extern (E.S.C.) cufundaţi în soluţia-standard, rezultatele fiind redate în tabelul 1.

După cum se poate constata, răspunsul electrozilor a fost nernstian în domeniul de concentraţii indicate, obţinîndu-se la 25°C pantele de 0,059 V pentru electrozii 1—9 şi respectiv 0,029 V pentru electrozii 10 şi 11.

**Tabelul 1**

VARIAŢIA *t.e.m.* A CELULELOR ELECTROCHIMICE ALCĂTUITĂ DINTR-UN ELECTROD DE TIP (I), ŞI UN ELECTROD SATURAT DE CALOMEL (LA 25°C), PENTRU DIFERITE CONCENTRAŢII ALE PRODUSELOR DETERMINATE

| Nr. crt. | Perechea de ioni R+ | R'− | Produsul determinat (clorhidrat) | *t. e. m*, mV | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $10^{-2}$ M | $10^{-3}$ M | $10^{-4}$ M | $10^{-5}$ M | $10^{-6}$ M |
| 1 | $R_1^+$ | $R_1'^-$ | Papaverină | 250 | 191 | 132 | 73 | 51 |
| 2 | $R_2^+$ | $R_1'^-$ | Procaină | 236 | 177 | 119 | 65 | 40 |
| 3 | $R_3^+$ | $R_1'^-$ | Piridoxină | 259 | 202 | 145 | 90 | 48 |
| 4 | $R_4^+$ | $R_1'^-$ | Etacridină | 209 | 148 | 89 | 31 | 4 |
| 5 | $R_5^+$ | $R_1'^-$ | Chinidină | 262 | 205 | 147 | 89 | 38 |
| 6 | $R_6^+$ | $R_1'^-$ | Amilocaină | 248 | 191 | 133 | 75 | 42 |
| 7 | $R_7^+$ | $R_2'^-$ | Cloropromazină | 213 | 155 | 98 | 39 | −10 |
| 8 | $R_8^+$ | $R_1'^-$ | Efedrină | 142 | 84 | 25 | −33 | −81 |
| 9 | $R_9^+$ | $R_3'^-$ | Amfetamină | 221 | 164 | 109 | 51 | 12 |
| 10 | $R_{10}^+$ | $R_4'^-$ | Tiamină | 23 | −5 | −34 | −63 | −80 |
| 11 | $R_{11}^+$ | $R_2'^-$ | Emetină | 161 | 132 | 103 | 72 | 45 |

$R_1^+$ papaverină;
$R_2^+$ 4-aminobenzoildietilaminoetanol;
$R_3^+$ 3-hidroxi-4,5-di(hidroximetil)-2-metilpiridină;
$R_4^+$ 2-etoxi-6,9-diaminoacridină;
$R_5^+$ chinidină;
$R_6^+$ 1-dimetilamino-2-metil-2-benzoiloxibutan;
$R_7^+$ 3-clor-10-(3-dimetilaminopropil)-fenotiazină;
$R_8^+$ 1-fenil-2-metilaminopropanol;
$R_9^+$ 1-fenil-2-aminopropan;
$R_{10}^+$ tiamină;
$R_{11}^+$ emetină;
$R_1'^-$ tetrafenilborat;
$R_2'^-$ hexadecilsulfat;
$R_3'^-$ octadecilsulfat;
$R_4'^-$ bis(3-metilbenztiazol), 1—4 aziminodibenzensulfonat.

În domeniul de linearitate al răspunsului celor unsprezece electrozi, potențialul de echilibru s-a stabilit după maximum 2 min.

Cu ajutorul valorilor *t.e.m.* din tabelul 1 s-au reprezentat grafic curbele de etalonare ale celor unsprezece electrozi fiind astfel posibilă determinarea directă a celor unsprezece produse farmaceutice.

O serie de cationi și anioni minerali pot să interfere în determinările analitice cu electrozii studiați. Astfel cationii $K^+$ și $NH_4^+$ în concentrații mai mari de $10^{-2}$M produc erori pozitive la determinarea produselor farmaceutice în special la electrozii a căror pereche de ioni conțin anionul tetrafenilborat; în cazul celorlalți electrozi aceste interferențe sînt neglijabile. Dintre anionii minerali interferențe semnificative produc doar ionii $I^{-2}$ și $ClO_4^-$ în concentrații mai mari de $5 \cdot 10^{-2}$M.

**Aplicații analitice**

Considerînd că lanțul electrochimic din schema (I) caracterizează electrodul introdus în soluția de analizat (faza I), introducînd în aceasta și un electrod de referință de calomel saturat, se realizează celula de lucru de tipul:

Electrod indicator al ionul $R^{n+}$ | Soluția de analizat $p[E^{n+}]$ | KCl (sat.) | E.S.C. (II)

Măsurînd *t.e.m.* ($E$) a celulei (II) pentru soluția de concentrație necunoscută, valoarea concentrației respective se obține prin interpolare pe graficul de etalonare corespunzător electrodului respectiv.

În domeniul de liniaritate al curbei de etalonare se recomandă determinarea concentrației necunoscute folosindu-se o metodă operațională care se aplică la determinările de $p$H 13, 14, bazată pe relația:

$$\lg [R^{n+}]_x = \lg [R^{n+}]_s + \frac{(Ex - Es)}{\frac{RT}{nF} \ln 10} \qquad (4)$$

în care $\lg [R^{n+}]_x$ și $\lg [R^{n+}]_s$ sînt logaritmii concentrațiilor speciei $R^+$ în probă și respectiv în soluție standard, $Ex$ și $Es$ fiind valorile *t.e.m.* pentru cele două soluții. Determinările pe această cale vor fi cu atît mai precise cu cît concentrația soluției analizate va fi mai apropiată de cea a soluției-standard. În determinările de serie, se poate etalona direct cuplul de electrozi din cadrul celulei electrochimice (II) asemănător determinărilor de $p$X. Aparatul de măsură poate fi un $p$H-metru sau $p$H-metru, lucrîndu-se pe scala de 59 mV pe unitate logaritmică (pentru electrozii 1—9) sau pe scala de 29 mV (pentru electrozii 10 și 11). Metodele de determinare potențiometrică a unei specii $R^{n+}$ bazate pe relația (4), sau folosind un $p$X-metru etalonat, vor fi conduse după toate indicațiile date la determinarea $p$H-ului cu electrodul de sticlă [13, 14].

Electrozii cu membrană lichidă studiați și prezentați în această lucrare pot fi utilizați și în titrarea potențiometrică a speciei $R^+$ folosind ca titrant o soluție a ionului apoasă $R'^-$ care poate fi ionul prezent în cuplul din membrană sau un alt agent de precipitare.

**Dozarea potențiometrică a vitaminei $B_1$ (tiaminei)**

Electrodul 10 realizat și prezentat în acest studiu, a fost utilizat pentru dozarea vitaminei $B_1$ din produse farmaceutice atît prin determinare directă cît și prin titrare potențiometrică. A fost astfel analizat conținutul în vitamina $B_1$ al unor fiole farmaceutice de concentrație 5% vitamină $B_1$ clorhidrat. În acest scop, au fost preparate din fiole farmaceutice, cinci soluții de vitamină $B_1$ de concentrații cuprinse între $5 \cdot 10^{-2}$ și $5 \cdot 10^{-6}$ mol./l. În toate aceste soluții a fost fixată tăria ionică la valoarea 0,01 cu acetat de potasiu pentru a respecta compoziția din soluția-etalon. Măsurînd *t.e.m.* a celulei electrochimice (II) cu electrodul 10 ca electrod-indicator a fost calculată concentrația pe baza relației (4). Concentrația vitaminei $B_1$ din fiolă a fost verificată în prealabil prin titrare potențiometrică de precipitare cu o soluție apoasă de tetrafenilborat de Na. În urma repetării titrării s-au găsit rezultatele cu o precizie de $\pm 1\%$. Rezultatele obținute în urma determinării directe sînt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA POTENȚIOMETRICĂ DIRECTĂ A PROBELOR FARMACEUTICE DE VITAMINĂ $B_1$ CLORHIDRAT

| Nr. probei | Concentrația (mol $l^{-1}$) a vitaminei $B_1$ în probă determinată prin titrare | Concentrația vitaminei $B_1$ în probă, găsită în urma determinării directe |
|---|---|---|
| 1 | $5 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}9 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 | $5 \cdot 10^{-6}$ | $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ |

Așa cum se poate observa, există concordanță între valorile obținute prin cele 2 metode cu excepția concentrațiilor mici ($5 \cdot 10^{-6}$) apropiate de limita de detecție, fiind binecunoscut faptul că la astfel de concentrații valorile *t.e.m.* ale celulei electrochimice de măsură fluctuează, determinările fiind de multe ori nesigure.

Se recomandă deci pentru determinarea unor concentrații apropiate de limita de detecție (și în general mici) metoda titrării potențiometrice și mai ales metoda adaosului de standard.

Studiul prezentat în această lucrare pledează pentru utilitatea și extinderea sferei de aplicabilitate a senzorilor electrochimici de tipul electrozilor ion-selectivi date fiind, avantajele pe care aceștia le prezintă mai ales pentru analiza în flux continuu implicată în controlul proceselor de fabricație.

**Bibliografie**


1. MOODY, G. J., THOMAS, J. D. R., Selective ion sensitive electrodes. Merrow Publishing Co. Ltd. England, 1975.
2. * * * International Symposium on selective ion-electrodes. Cardiff, UK, 9—12, April 1973 Plenary lectures, Butterworths, London.
3. LUCA, C., SEMENESCU, G., Rev. Chim. București, **26**, nr. 11, 1975, p. 167.
5. BAIULESCU, G. E., COȘOFREȚ, V. V., COCU, F. G. Talanta, **23**, 1976, p. 329.
7. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E., LITEANU, C., Rev. Chim. București, **26**, nr. 2, 1975, p. 167.
8. BAUM, G., WARD, I. B., Analyt, Chem. **43**, 1971, p. 947.
9. GUIBAULT, G. G., LUBRANS, G. I., Analyt. Chim. Acta **60**, 1972, p. 254.
10. POPA GR., GEAFAR, B., LUCA, C., Rev. Chim., București, **25**, 1974, p. 748.
11. ISHIBAUSHI, N., KOHARA, H., Jap. Analyt., **21**, 1972, p. 100.
12. SEMENESCU, G., „Senzori electrochimici cu membrană lichidă" Referat doctorat, Institutul politehnic București, 1977.
13. LUCA, C., „$p$H-ul și aplicațiile lui", Ed. tehnică, București, 1972.
14. * * * STAS 8619-70.


* * *

ION NEDA
PETRIA ŞOIMU
ION TALOŞ
RADU VÎLCEANU

# Analiza gaz-cromatografică a halogenurilor acizilor fosfonici şi fosforici, prin derivatizare cu metoxid de sodiu şi dietilamină

D.C. 543.544.25:547.241

**The halide and the esterhalide of the phosphonic and the phosphoric acids can be quantitively determined from mixtures by the gas-chromatographic separation of the ester, esteramide and amide obtained through halide mixture derivatization with sodium methoxide and diethilamine.**
**The separation of the components was done on a 2 m glass column filled with 10% Apieson L on Gas-Chrom Q (0,149—0,177 mm).**

Volumul deosebit de mare pe care îl ocupă halogenurile şi esterii acizilor fosfonici şi fosforici în literatura de specialitate este justificat de folosirea lor ca intermediari în sinteza unei game variate de compuşi cu acţiune insecticidă, fungicidă, chemosterilizantă şi atractantă. Dintre halogenurile şi esterii acizilor fosfonici şi fosforici s-au sintetizat în cadrul laboratorului, după metodele descrise în literatură [1, 2], următorii derivaţi:

— esterclorura acidului metilfosfonic [1, 2] $H_3C-P(O)(OCH_3)Cl$ (1)

— diclorura acidului metilfosfonic [3] $H_3C-P(O)Cl_2$ (2)

— metilfosfonatul de dimetil [4,5] $H_3C-P(O)(OCH_3)_2$ (3)

— esterdiclorura acidului fosforic [1] $CH_3O-P(O)Cl_2$ (4)

În literatura de specialitate sînt puţine date referitoare la analiza acestor compuşi, mai ales pentru cazul cînd aceştia se prezintă sub formă de amestecuri.

Există cîteva articole referitoare la determinarea cantitativă a diclorurii acidului metilfosfonic în stare pură prin titrare cu metoxid de sodiu [6] sau prin titrare potenţiometrică cu piperidină [7], atunci cînd se află în amestec cu alţi derivaţi cloruraţi ai acidului metilfosfonic.

Se cunosc şi date referitoare la determinarea halogenurilor acidului metilfosfonic prin metodele spectroscopice de analiză, RMN [8] şi spectre de masă [9].

Cromatografia pe strat subţire a fost folosită pentru efectuarea testelor de control asupra reacţiilor diclorurilor acizilor fosfonici şi fosforici, cu sulfoxizi [10].

Întrucît în majoritatea procedeelor de obţinere a halogenurilor şi esterilor acizilor fosfonic şi fosforic, în timpul reacţiei se formează amestecuri multicomponente, formate din următorii derivaţi: monoesteri, diesteri, triesteri, monohalogenuri, dihalogenuri şi trihalogenuri ale acestor acizi, în diferite proporţii, urmărirea reacţiei în timp se realizează prin analiza periodică a componenţilor din amestecul de reacţie. Metodele spectrale, RMN şi IR folosite în cazul analizei derivaţilor halogenaţi ai acizilor fosfonic şi fosforic în stare pură nu permit determinarea lor cantitativă din amestecuri multicomponente.

În acest sens, în cadrul laboratorului autorii au elaborat o metodă de analiză gaz-cromatografică a amestecurilor formate din esteri şi halogenuri ale acizilor fosfonic şi fosforic, prin derivatizare cu metoxid de sodiu şi dietilamină.

În vederea stabilirii unei metode de analiză gaz-cromatografică a amestecurilor complexe de halogenuri şi esteri ai acizilor fosfonic şi fosforic, separarea amidelor şi esteramidelor fosfonice şi fosforice obţinute prin derivatizare cu amine a fost testată pe amestecuri sintetice.

Întrucît s-a efectuat în cadrul laboratorului reacţia de clorurare a metilfosfonatului de dimetil, amestecurile sintetice folosite pentru testarea metodei de analiză gaz-cromatografice conţin produşii (1, 2, 3, 4) formaţi în timpul acestei reacţii, schema de reacţie I.

## Partea experimentală

### *Aparatură şi materiale*

Analizele gaz-cromatografice au fost efectuate pe un gaz-cromatograf Fractovap 2400, Carlo-Erba, Italia, echipat cu detector de conductibilitate termică, cu dublă coloană.

Cromatogramele au fost înregistrate cu un înregistrator Speedomax G avînd scala de 1 mV.

S-au folosit două coloane:

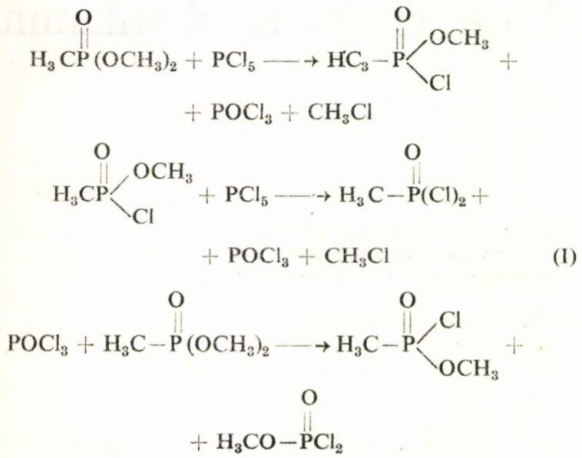
— Coloana A: 2 m tub de sticlă, d.i.=3,8 mm, (Carlo-Erba), a cărei umplutură a constat din 10% Apieson L depus pe Gaz-Chrom *Q* (0,149—0,177).

— Coloana B: 2 m tub de sticlă, d.i.=3,8 mm, (Carlo-Erba), a cărei umplutură a constat din 10% didecilftalat, depus pe PTFE 0,250—0,590 mm).

Compuşii (1,2,3,4), precum şi esterii şi amidele lor, au fost sintetizaţi şi purificaţi în cadrul laboratorului, după metodele descrise în literatură [1—5].

Caracterizarea lor s-a făcut prin analiză spectrală în IR, determinarea punctelor de fierbere, topire şi indici de refracţie.

Diclorura acidului metilfosfonic a fost sintetizată prin clorurarea metilfosfonatului de dimetil cu pentaclorură de fosfor [1] conform schemei de reacţie I.



(I)

În timpul reacţiei de clorurare, pe lîngă metilfosfonat de dimetil şi diclorura acidului metilfosfonic se formează următoarele produse intermediare: esterclorura acidului metilfosfonic şi esterdiclorura acidului fosforic. Reacţia se consideră terminată cînd produsele intermediare formate se transformă integral în oxiclorură de fosfor şi diclorura acidului metilfosfonic.

## Pregătirea probelor în vederea analizei gaz-cromatografice

Derivatizarea halogenanhidridelor acidului metilfosfonic (1, 2, 4) s-a efectuat cu dietilamină şi metoxid de sodiu, conform procedeelor descrise ulterior.

*Obţinerea derivaţilor amidici*

Pentru obţinerea derivaţilor amidici, s-a efectuat reacţia halogenurilor (1, 2 şi 4) în stare pură şi în amestec cu dietilamină în exces, în mediu de eter etilic. În acest sens s-au preparat următoarele soluţii eterice:

— soluţii eterice pentru fiecare din compuşii 1, 2 şi 4, de concentraţii 70—80 g/l;

— soluţii eterice ale amestecurilor formate din compuşii 1, 2, 3 şi 4, cu următoarea compoziţie: 70 g/l, 65 g/l, 50 g/l, şi 60 g/l.

Din aceste soluţii, se introduc cîte 10—15 cm³, în Erlenmeyere de 100 ml, care conţin 40 cm³ eter etilic anhidru. La soluţiile eterice de halogenuri astfel obţinute, se adaugă dietilamină în exces, în porţiuni, sub continuă agitare. După terminarea adăugării dietilaminei, amestecurile de reacţie se agită încă 2 ore, la temperatura de 35°C.

Clorhidratul de dietilamină s-a îndepărtat din sistem prin filtrare. Precipitatul se spală pe filtru cu cîte 200 cm³ eter etilic anhidru. Filtratele se concentrează prin distilarea eterului în vid, pînă la un volum de 8—10 cm³. Concentratele eterice astfel obţinute, se introduc cantitativ în baloane cotate de 25 ml şi se completează la semn cu eter etilic anhidru. Mărimea probei injectate a fost de 6μl.

*Obţinerea diesterului acidului metilfosfonic*

În cazul halogenanhidridelor acidului metilfosfonic, derivatizarea s-a efectuat cu metoxid de sodiu în soluţie metanolică.

S-au preparat soluţii toluenice ale diclorurii acidului metilfosfonic, de concentraţii 80—90 g/l. Volume exact dozate din aceste soluţii (10—12 cm³) s-au introdus, sub continuă agitare şi răcire, în baloane cotate de 25 ml care conţin 14—15 cm³ soluţie metanolică de metoxid de sodiu, de concentraţie 70—80 g/l. După terminarea adăugării soluţiilor derivatului clorurat, amestecul de reacţie se agită încă o oră, la temperatura de 30°C. Amestecurile astfel obţinute se completează la semn cu toluen şi se lasă 1/2 oră, pentru depunerea clorurii de sodiu. Mărimea probei injectate a fost de 5 μl. Erorile datorate operaţiilor de transvazare şi filtrare sînt mai mici de 0,2%.

## Stabilirea condiţiilor optime de separare gaz-cromatografică a amidelor esteramidelor şi diesterilor acidului metilfosfonic

Autorii au folosit metoda derivatizării cu metoxid de sodiu, pentru analiza diclorurii acidului metilfosfonic atunci cînd acesta nu se află în amestec cu esterclorura acidului metilfosfonic sau cu metilfosfonatul de dimetil.

Analiza s-a efectuat pe coloana B, cu un debit de hidrogen de 100 ml/min, la următoarele temperaturi:

— temperatura coloanei, 130°C;
— temperatura injectorului, 170°C;
— temperatura detectorului, 180°C.

Mărimea probei injectate cu o microseringă Hamilton a fost de 5 μl.

Urmărirea liniarităţii răspunsului detectorului în funcţie de concentraţia diclorurii acidului metilfosfonic s-a făcut prin cromatografierea soluţiilor toluenice de metilfosfonat de dimetil obţinute prin derivatizarea soluţiilor toluenice a derivatului halogenat, cu metoxid de sodiu. Domeniul concentraţiilor a fost de 3,69—22,1 g/l.

Variaţia înălţimii picului în funcţie de concentraţia diclorurii acidului metilfosfonic este redată prin curba din figura 1.

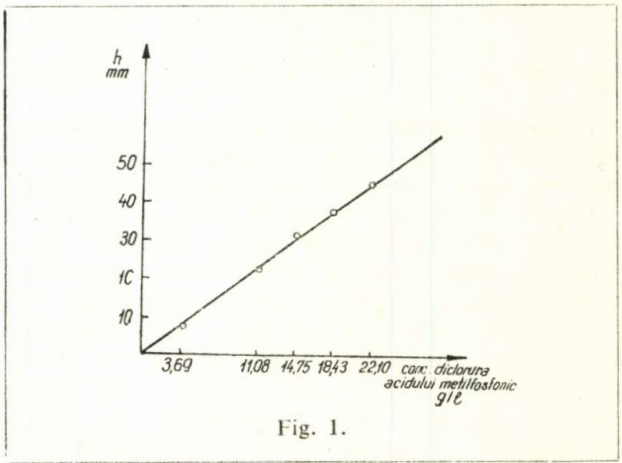



Fig. 1.

**Variaţia înălţimii picului în funcţie de concentraţia diclorurii acidului metilfosfonic**

Evaluările cantitative ale următorilor derivaţi halogenaţi: diclorura acidului metilfosfonic, esterclorura acidului metilfosfonic şi diesterclorura acidului fosforic în stare pură şi din amestec, s-au realizat prin cromatografierea soluţiilor obţinute prin derivatizarea soluţiilor eterice ale acestora, cu dietilamină. Concentraţiile compuşilor de derivatizat au fost de 0,21—1%.

Cromatografierea soluţiilor după derivatizare s-a efectuat pe coloana A, cu un debit de hidrogen de 80 ml/min, la următoarele temperaturi:

— temperatura coloanei, regim programat între 100—180°C cu 8°C/min;

— temperatura injectorului, 180°C;

— temperatura detectorului, 180°C.

Mărimea probei injectate a fost de 6 μl.

Variaţia înălţimii picului în funcţie de concentraţia esterclorurii acidului metilfosfonic este redată prin curba din figura 2.

**Variaţia înălţimii picului în funcţie de concentraţia esterclorurii acidului metilfosfonic**

Pentru esterii, esteramidele şi amidele acizilor metilfosfonic şi fosforic, 3, 5, 6 şi 7 (tabelul 1) în stare pură, s-au determinat timpii de retenţie în condiţiile coloanei A, regim programat.

Rezultatele obţinute prin cromatografierea compuşilor amintiţi sînt prezentate ca timpi de retenţie în tabelul 1.

**Tabelul 1**

TIMPII DE RETENŢIE AI ESTERILOR, ESTERAMIDELOR ŞI AMIDELOR ACIZILOR METILFOSFONIC ŞI FOSFORIC, OBŢINUŢI PRIN DERIVATIZAREA DERIVAŢILOR HALOGENAŢI, CU METOXID DE SODIU ŞI DIETILAMINĂ

| Nr. compus | Compus | $t_{retenţie}$, min |
|---|---|---|
| 3 | $(CH_3O)_2P(O)CH_3$ | 1,16 |
| 5 | $(CH_3O)_2P(O)N(C_2H_5)_2$ | 4,13 |
| 6 | $(CH_3O)CH_2P(O)N(C_2H_5)_2$ | 4,37 |
| 7 | $H_3CP(O)(N(C_2H_5)_2)$ | 9,32 |

Cromatografierea compuşilor 3, 5, 6 şi 7 (tabelul 1) obţinuţi prin derivatizarea amestecului halogenanhidridelor acizilor fosfonici şi fosforici respectivi cu dietilamină s-a efectuat în condiţiile coloanei A. Cromatograma obţinută este redată în figura 3.

Separarea compuşilor 3, 5, 6 şi 7 (tabelul 1) din amestecul obţinut prin derivatizarea amestecului format din halogenanhidridele acizilor fosfonici şi fosforici respectivi şi metilfosfonat de dimetil s-a făcut cu dietilamină.

**Rezultate şi discuţii**

Metoda derivatizării halogenurilor acizilor fosfonici şi fosforici cu metoxid de sodiu la esteri nu se pretează la analiza amestecurilor de halogenuri ale acizilor fosfonici şi fosforici obţinute în procesul de clorurare a metilfosfonatului de dimetil cu pentaclorură de fosfor, deoarece diclorura acidului metilfosfonic se transformă în metilfosfonat de dimetil, care constituie materia primă.

Autorii au folosit derivatizarea cu metoxid de sodiu, pentru analiza diclorurii acidului metilfosfonic, atunci cînd aceasta nu se află în amestec cu esterclorura acidului metilfosfonic sau cu metilfosfonat de dimetil.

Urmărirea liniarităţii răspunsului detectorului în funcţie de cantitatea de diclorură s-a făcut prin cromatografierea soluţiilor toluenice de metilfosfonat de dimetil obţinute prin derivatizarea soluţiilor dihalogenurii acidului metilfosfonic în toluen, cu metoxid de sodiu, de concentraţii cuprinse în domeniul 3,69 — 22,10 g/l.

După cum se observă din figura 1, variaţia înălţimii picului în funcţie de concentraţia diclorurii acidului metilfosfonic este liniară. Dezavantajul metodei constă în faptul că prezenţa esterclorurii acidului metilfosfonic ca impuritate produce erori în determinarea cantitativă a diclorurii acidului metilfosfonic.

Autorii au efectuat analiza gaz-cromatografică a amestecurilor de halogenuri, esterhalogenuri şi esteri, ai acizilor metilfosfonic şi fosforic, indirect prin derivatizarea acestora cu dietilamină.

Metoda derivatizării halogenurilor şi esterhalogenurilor acizilor fosfonici şi fosforici, cu dietilamină, permite analizarea cantitativă a acestor derivaţi din amestecuri multicomponente.

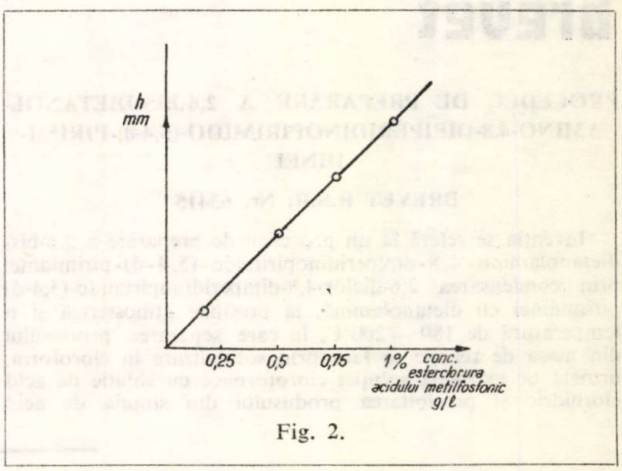


Fig. 2.

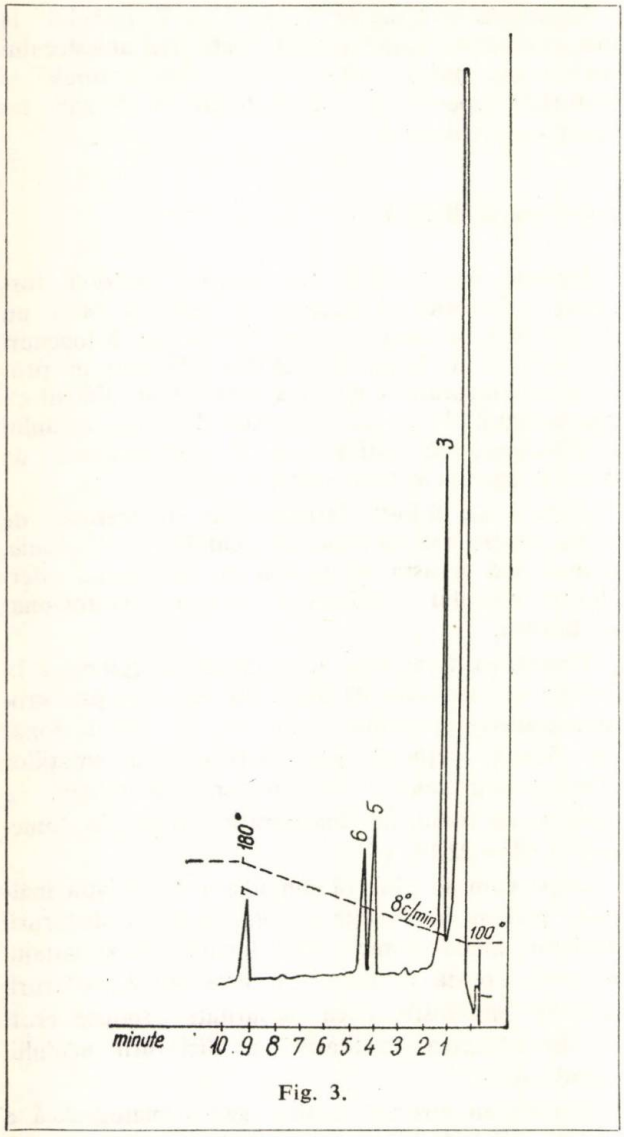



Fig. 3.

Prin reprezentarea grafică a variaţiei înălţimii picului în funcţie de concentraţia esterclorurii acidului metilfosfonic (fig. 2) se obţine o dreaptă. Acest aspect pune în evidenţă faptul că metoda derivatizării compuşilor halogenaţi ai acizilor fosforului cu dietilamină permite determinarea lor cantitativă, prin analiză gaz-cromatografică, atunci cînd aceştia se află în concentraţii cuprinse în domeniul 0,21—1%.

Timpii de retenţie determinaţi pentru compuşii 3, 5, 6 şi 7, (tabelul 1) în condiţiile coloanei A, demonstrează posibilitatea separării nete a acestor compuşi.

Prin cromatografierea soluţiilor eterice obţinute în urma derivatizării unui amestec sintetic format din compuşii 1, 2, 3 şi 4, cu dietilamină, s-a determinat cantitativ fiecare component al amestecului.

Din figura 3, reiese că, în condiţiile coloanei A, şi la timpii de retenţie stabiliţi pentru fiecare compus în parte (tabelul 1), componenţii amestecului sînt net separaţi.

## Concluzii

Metoda de analiză gaz-cromatografică, prin derivatizare cu metoxid de sodiu şi dietilamină, permite determinarea cantitativă a halogenurilor acizilor fosfonici şi fosforici din amestecurile acestora cu esteri ai acizilor fosfonici şi fosforici.

Prin efectuarea analizei gaz-cromatografice a esterilor, esteramidelor şi amidelor acizilor fosfonici şi fosforici în stare pură şi sub formă de amestec, obţinute prin derivatizarea derivaţilor cloruraţi ai acizilor fosfonici şi fosforici respectivi, cu metoxid de sodiu şi dietilamină, se constată că aceşti compuşi se separă net în condiţiile coloanei A şi nu suferă reacţii secundare în această situaţie.

**Bibliografie**

1. HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 12, Thieme, Stuttgart, 1963, p. 287, 388, 421, 408.
2. FRAZZA, E. J. şi RAPAPORT, L. Brevet S.U.A, 2920097, 1957.
3. RABINOWITZ, R. J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 159.
4. CLEMMENSEN, E. Brevet S.U.A, 1.945.183, 1934.
5. GERARD, W. J. Chem. Soc., 1940, p. 1464.
6. KRESHKOV, A. P., DROZDOV, V. A. şi KOLCHINA, N. A. Zhur. Analit. Khim., 19, 1964, p. 1177.
7. KRESHKOV, A. P. DROZDOV. V. A. şi KOLCHINA, N. A. Izvest. V.U.Z,M.V.O. S.S.S.R., Khim.i.khim Tekhnol., 9, 1966, p. 200.
8. MAIER. L. Helv. Chim. Acta. 56, 1973, p. 492.
9. KWIATEK, J. şi ARLINGTON, N. Brevet S.U.A. 2.882.303, 1959.
10. DE LICASTVO, S. A. şi RUVEDA, M. A. J. Chromatog., 92, 1974, p. 207.

* * *

# brevet

## PROCEDEU DE PREPARARE A 2,6-BIS-DIETANOLAMINO-4,8-DIPIPERIDINOPIRIMIDO-(5,4-d)-PIRIMIDINEI

### BREVET R.S.R. Nr. 63415

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a 2,6-bis-dietanolamino-4,8-dipiperidinopirimido-(5,4-d)-pirimidinei prin condensarea 2,6-diclor-4,8-dipiperidinopirimido-(5,4-d) pirimidinei cu dietanolamină, la presiune atmosferică şi o temperatură de 180 — 200°C, în care separarea produsului din masa de reacţie se face prin solubilizare în cloroform, urmată de extracţia soluţiei cloroformice cu soluţie de acid clorhidric şi precipitarea produsului din soluţia de acid clorhidric în prealabil tratată cu metanol. Produsul brut este purificat prin dizolvarea sa într-un amestec metanol + apă, prin tratarea cu acid clorhidric şi cristalizarea din acest amestec, după ce, în prealabil, a fost neutralizat la $pH = 6—6,7$.

Invenţia prezintă avantajul că procedeul de preparare este mai uşor de condus, puritatea produsului este superioară, procedeul avînd loc într-un timp mai scurt.

Dosar nr. 75044
Data înregistrării: 06.06.1973
Data publicării: 30.01.1978
Int. Cl³.: C 07 D 239/06
Titular:
Întreprinderea de medicamente, Bucureşti

GHEORGHE ZUCHI

# Determinarea spectrofotometrică a ionului $UO_2^{2+}$ cu esterul monoetilic al acidului izo-butil-amino-*o*-hidroxibenzilfosfonic (izo-BAHBF)

D.C.543.42.062:546.791.2

**The izo-BAHBF, in an esteric state, forms with the $UO_2^{2+}$ ion, a yellow complex, water-and alcohol soluble, stable in time, and depending on the pH. This property was used for the spectrophotometric determining of this ion in concentrations between 56,56—282,80 γ/ml, the $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Cr^{3+}$ ions superposing the reaction. The IR and UV spectra undergo modifications of the vibration bands characteristic for the $-NH-NH_2^+$ — and POH groups which take part in the complexing process. The combination ratio is 1:1, and $K_{inst.} = 4{,}56.10^{-7}$.**

Ionul uranil, prin caracteristicele sale energetice îşi completează structura electronică odată cu participarea stratului 5f, care fiind mai extins spaţial decît orbitalul 4f al lantanidelor şi totodată mai puţin ecranat decît celelalte nivele, formează complecşi mai stabili cu liganzi cu atomi de oxigen. Ceilalţi liganzi care conţin atomi de halogen, sulf, seleniu sînt mai puţin caracteristici pentru acest ion.

Literatura de specialitate menţionează numeroase lucrări referitoare la proprietăţile sărurilor de uranil de a forma complecşi cu unii fosfinaţi de alchil şi oxalaţi [1], acizii ftalic, salicilic, antranilic, *o*-aminofenol, *o*-fenilendiamină [2] sau baze Schiff [3, 4], studiindu-se atît fenomenul de luminescenţă, cît şi spectrele în infraroşu.

În urma unor cercetări recente au fost puse în evidenţă spectrele în IR ale complecşilor de uranil cu dibutilfosfatul şi oxidul de tributilfosfină în soluţie de $CCl_4$ [5], iar la un număr de 30 complecşi de uranil au fost studiate corelaţiile dintre spectrele de absorbţie ale acestui ion şi geometria coordinaţiei sale [6].

Ionul uranil formează cu diferiţi liganzi organici complecşi asupra cărora s-au făcut studii spectrofotometrice în toate domeniile pentru determinarea constantelor de stabilitate şi condiţionale sau a coeficienţilor molari de absorbţie. Dintre liganzii organici

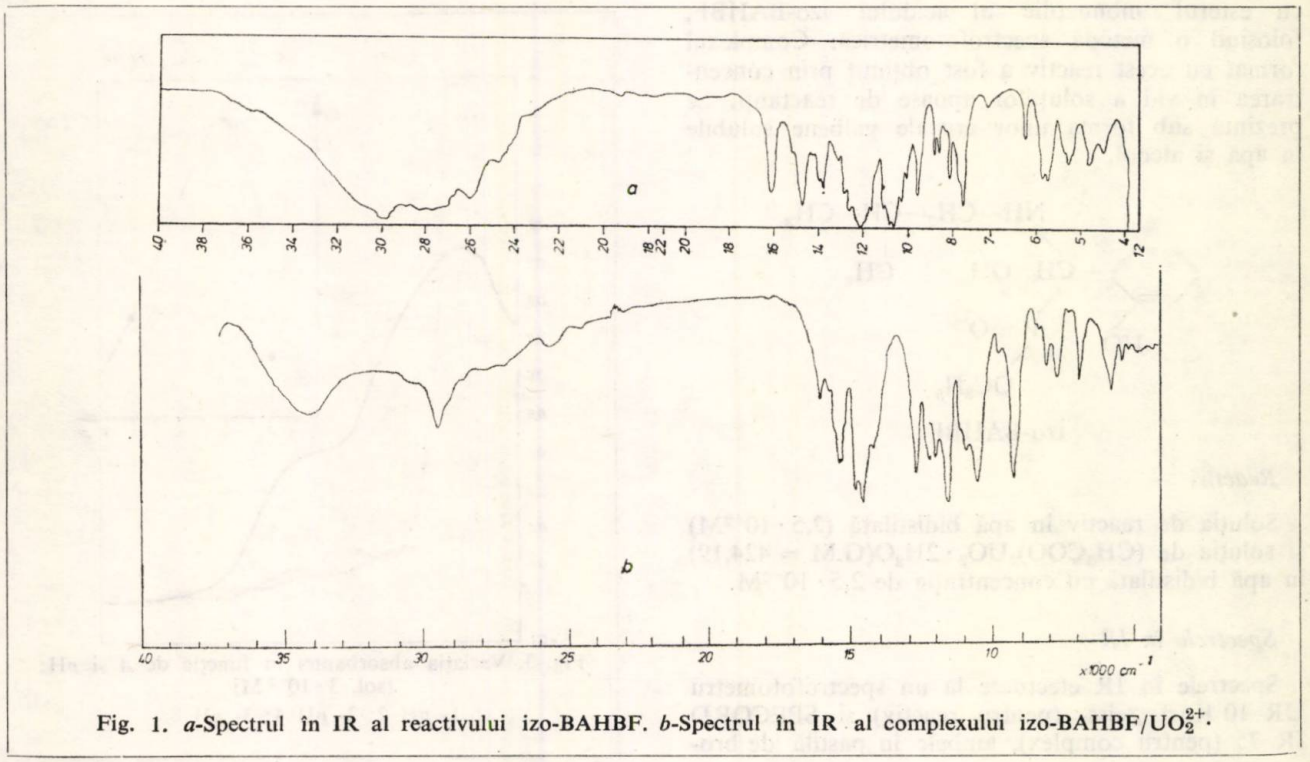



Fig. 1. *a*-Spectrul în IR al reactivului izo-BAHBF. *b*-Spectrul în IR al complexului izo-BAHBF/$UO_2^{2+}$.

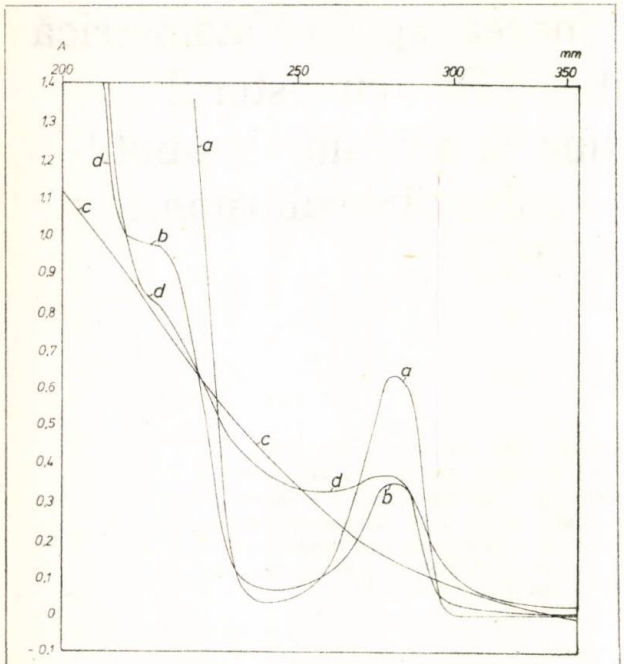
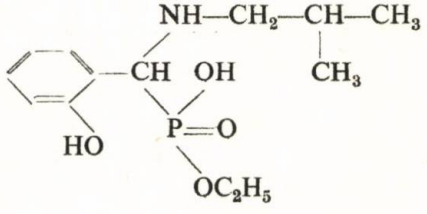



Fig. 2. Spectrul în UV al complexului izo-BAHBF/$UO_2^{2+}$ şi al reactanţilor:
*a*- Soluţia de reactiv în apă bidistilată ($2.10^{-4}$M); *b*- Soluţia de reactiv în apă bidistilată ($10^{-4}$M); *c*- Soluţia ionului $UO_2^{2+}$ în apă bidistilată ($2.10^{-4}$M); *d*- Complexul preparat din R-$10^{-4}$M şi $UO_2^{2+}$ $2 \cdot 10^{-4}$M.

se citează tiona [7], derivaţi de hidroxicumarină [8] sau acidul malonic [9], iar dintre cei anorganici, compuşi ce conţin fluor [10] sau alţi ioni [11].

Dintre cele mai importante metode de dozare a ionului $UO^{2+}$ autorul citează pe cele spectrofotometrice [12—15], şi cromatografice [16].

În lucrare autorul prezintă dozarea acestui ion cu esterul monoetilic al acidului izo-BAHBF, folosind o metodă spectrofotometrică. Complexul format cu acest reactiv a fost obţinut prin concentrarea în vid a soluţiilor apoase de reactanţi. Se prezintă sub forma unor cristale galbene solubile în apă şi alcool.




izo-BAHBF

*Reactivi*

Soluţia de reactiv în apă bidistilată ($2,5 \cdot 10^{-2}$M) şi soluţia de $(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$(G.M = 424,19) în apă bidistilată cu concentraţia de $2,5 \cdot 10^{-2}$M.

*Spectrele în IR*

Spectrele în IR efectuate la un spectrofotometru UR 10 Karl Zeiss- (pentru reactiv) şi SPECORD IR 75 (pentru complex), ambele în pastilă de bromură de potasiu, au scos în evidenţă modificări ale benzilor de vibraţie caracteristice grupărilor—NH—($\nu$ 2990—2800 $cm^{-1}$),—$NH_2^+$ ($\nu$2700—2400 $cm^{-1}$ şi $\delta$1620 $cm^{-1}$) şi —P—OH ($\nu$ 2500—2400 $cm^{-1}$)[2].

De asemenea, structura amfiionică este afectată întrucît se observă şi o deplasare hipocromă a absorbanţelor [17] (fig. 1).

*Spectrele electronice*

În UV, complexul izo-BAHBF/$UO_2^{2+}$ preparat din soluţie de reactiv $10^{-4}$ M şi soluţia de ion $UO_2^{2+}$ cu concentraţia $C = 2 \cdot 10^{-4}$M, prezintă o uşoară deplasare hipsocromă a maximului de la 280 nm la 275,4 nm. În schimb, umărul de la 217,3 nm (fig. 2, pct. d) este aplatizat în raport cu cel al reactivului (fig. 2, pct. a şi b).

În domeniul vizibil, complexul prezintă o coloraţie galbenă, cu două maxime de absorbţie, la 356,3 nm şi 454,5 nm. Citirile s-au efectuat la un spectrofotometru UV—VIS cu înregistrare automată, în cuve de 1 cm, iar ca martor s-a folosit apa bidistilată. Absorbanţele citite sînt stabile în timp pînă la 60 minute, iar la *p*H > 8 se constată apariţia a două maxime la 434,7 nm şi 485,4 nm. În mediu acid culoarea complexului dispare, fapt evidenţiat prin aplatizarea tuturor maximelor, de aceea s-a lucrat la *p*H-ul creat prin simpla amestecare a reactanţilor. (*p*H = 4) (fig. 3).

*Verificarea legii Lambert-Beer*

Se pipetează din soluţia conţinînd ionul $UO_2^{2+}$ ($2 \cdot 10^{-3}$M) volume cuprinse între 0,2—1 ml, se adaugă în fiecare 0,5 ml soluţie 2,5 $10^{-2}$M şi se completează la 3 ml cu apă bidistilată. Citirile s-au efectuat la 356,3 nm şi 454,4 nm, în cuve de 1 cm, la acelaşi aparat (martor apa bidistilată). Domeniul

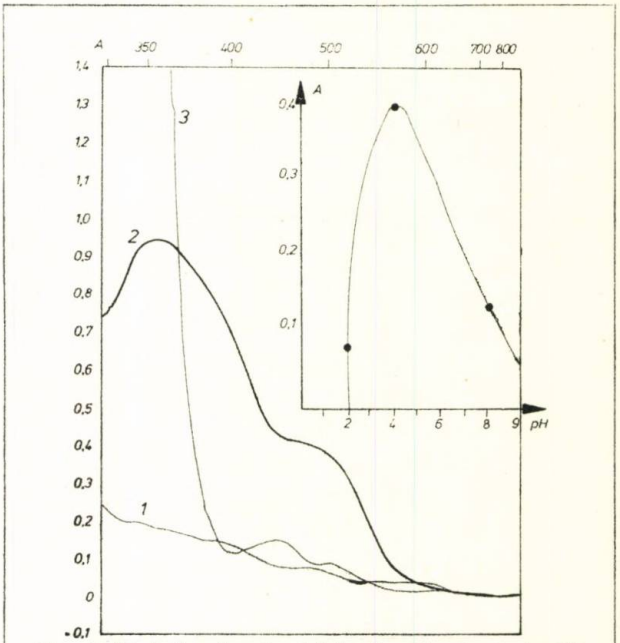



Fig. 3. Variaţia absorbanţei în funcţie de *A* şi *p*H: (sol. $3 \cdot 10^{-3}$ M)
1- *p*H 2; 2- *p*H 4; 3- *p*H 8.

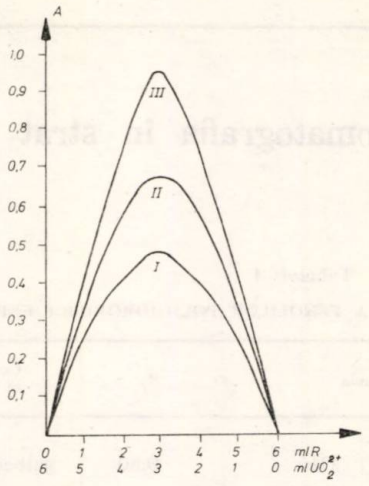



Fig. 4. Curbele Job în soluții, echimoleculare:
1- $2 \cdot 10^{-3}$ M; 2- $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M; 3- $3 \cdot 10^{-3}$ M

de concentrație în care se verifică legea Lambert-Beer este cuprins între 56,56—282,80 γ/ml.

Calculul statistic făcut prin metoda analizei de regresie [18—19], confirmă o dependență între concentrație și absorbanță, întrucît coeficientul de corelație este egal cu unitatea pentru ambele lungimi de undă.

În reacția de complexare interferă ionii $Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Cr^{3+}$.

*Determinarea raportului de combinare și a constantei de instabilitate*

Raportul de combinare a fost determinat prin metoda variațiilor continue în soluții echimoleculare. Din soluția de reactiv s-au măsurat respectiv volumele 0;1;2;3;4;5 și 6 ml peste care s-au adăugat 6;5;4;3;2 și respectiv 1 ml din soluția ionului metalic (ultima probă conține numai reactivul). S-au folosit următoarele serii echimoleculare: $3 \cdot 10^{-3}$M; $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M; $2 \cdot 10^{-3}$M. Se constată că raportul de combinare dintre reactiv și ionul metalic este 1: 1 (fig. 4), pentru care se propune formula [*R-Me*] *A*, în care *R* este reactivul, *Me* este ionul metalic iar *A*, anionul respectiv.

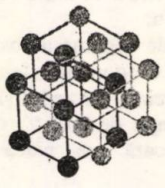
Constanta de instabilitate s-a calculat prin metoda variațiilor continue în soluții neechimoleculare, folosindu-se următoarele serii: 1) $R - 5 \cdot 10^{-3}$M/$UO_2^{2+}$— — $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M; 2) R — $3 \cdot 10^{-3}$M/$UO_2^{2+}$—$1{,}50 \cdot 10^{-3}$M; 3) $R - 3 \cdot 10^{-3}$ M/$UO_2^{2+}$ — $6 \cdot 10^{-4}$M. Valoarea acesteia este $K_{inst.} = 4{,}56 \cdot 10^{-7}$.

## Concluzii

S-a studiat reacția de complexare dintre reactivul izo-BAHBF și ionul $UO_2^{2+}$, corelîndu-se cu spectrele în IR, UV și vizibil ale reactanților. S-a determinat variația absorbanței în funcție de lungimea de undă, timp, *p*H și concentrație. Raportul de combinare este 1: 1, iar $K_{inst.} = 4{,}56 \cdot 10^{-7}$.

**Bibliografie**


1. KARASEV, V. E., ORLOVA, I. M., și SHCHELOKOV, R. N., Koord Khim., 1975 nr. 3, p. 406; CA. 1975, **83**, 3115997 g.
2. KIM, BONG-IL., MYAKE, I. S., J. Inorg. Nucl. Chem. 1974, **36**, nr. 9, p. 1015; CA. 1975, **83**, 36990 e.
3. VIGATO, P. A., ≺IDALI, M., CASELATO, V., GRAZIANI, R. și BENETALLO, F., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 11 1975,, p. 595; CA. 1975, **87**, 187593 z.
4. VIDALI, M., VIGATO, P. A. CASELATO, V. și TONDELLO, E., J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, **37**, p. 1715; CA. **83**, 1975, 151719 g.
5. KOMAROV, E. V., și VASNOVITSKAYA, A. L., Zh. Prikl. Spektrosk. **19**, 1973, p. 1069; CA. 1974, **84**, 65175 g.
6. GOERLLER-WALVAND, C., Spectrochim. Acta. Part. A, 1972, **28**, p. 257; CA. 1976, **76**, 78706 g.
7. EDRISSI, M., și MASSOUNI, A., Talanta, **22**, 1975, p. 693.
8. PARUTHI, H. K., TYAGI, J. S., și TANEJA, A. D., Chem. Era, 1975, **10**, p. 2; CA. 1975, **83**, 184359 s.
9. KARASEV, V. E., ORLOVA, I. M., și SHCHELOKOV, R. N., Koord. Khim. 1975, 1, p. 234; CA. 1975, **82**, 87642. w
10. HEITNER-WIRGUIN, C., J. Fluorine chem. **6**, 1975, p. 275; CA. 1975, **83**, 170319 s.
11. OHWADA, K., Spectrochim. Acta, Part. A., 1975, **31**, p. 937; CA, 1975, **83**, 123506 f.
12. AKMEDI, M. K., AYUBOVA, A. M., și AZIMOVA, S. R., Zh. Neorg. Khim. 1976, **83**, 170319 s.
13. ISSA, R. M., ISSA, I. M., și AHMED, Y. Z., U.A.R.I.Chem. 1971, p. 417; **14**, CA. 1973, **79**, 99985 r.
14. RUZICKA, K., Collect. Czech. Chem. Comm. **38**, 1973, p. 1959.
15. POPA, GR., și MOLDOVEANU, S., „Reactivi organici în chimia analitică", Ed. Acad. RSR, București, 1976, p. 275.
16. CONSTANTINESCU, D., și HAȚEGANU, E., Brev. R.S.R., 57163, 1974.
17. ZUCHI, GH., Rev. Chim. **28**, 1977, nr. 3, p. 290.
18. BATUNER, L. M., și POZIN, M. E., „Metode matematice în tehnică" Ed. tehnică, București, 1956, p. 486.
19. STEINBACH, M., „Prelucrarea statistică în medicină și biologie". Ed. Acad. RPR, 1961, p. 233.

# scurte comunicări

SIMION GOCAN şi CRISTINE KONNERT

## Separarea unor fenoli polihidroxilici prin cromatografia în strat subţire de pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă

Straturile de poliamidă sînt tot mai frecvent utilizate la separarea diverselor clase de substanţe (polifenoli, aminoacizi, zaharuri etc.).

De asemenea, pulberea de poliamidă a fost utilizată şi în amestec cu alţi adsorbenţi în vederea obţinerii unor faze staţionare mixte: poliamidă — silicagel [1—3], poliamidă — Kieselgur [4] şi poliamidă — celuloză [5—6]. Prin utilizarea pulberii de sticlă (10—50 μm) impregnată cu poliamidă s-a realizat un nou tip de fază staţionară pentru cromatografia pe strat subţire. Aceasta are o porozitate mai redusă datorită faptului că pulberea de sticlă este mult mai puţin poroasă decît silicagelul sau Kieselgurul. Aşa după cum se ştie din teoria dinamicii proceselor cromatografice [7], fazele staţionare cu porozitate mai redusă prezintă unele avantaje faţă de cele poroase: reducerea difuziunii în granule, transferul de masă între faze se realizează mai rapid, viteză de migrare ridicată, fără a micşora eficienţa de separare a straturilor.

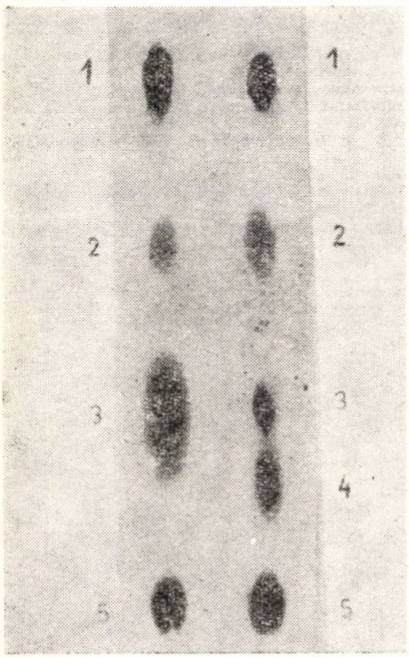
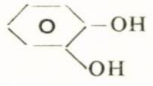
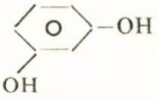
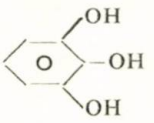



Fig. 1. Separarea unor polihidroxifenoli prin cromatografia pe strat subţire de poliamidă—sticlă; eluent: benzen — metanol — acid acetic glacial (80: 13: 7 v/v); developare ascendentă în cameră-*S*: componenţi: *1* — fenol; *2* — pirocatechină; *3* — rezorcină; *4* — pirogalol; *5* — floroglucină.

Tabelul 1

COMPORTAREA CROMATOGRAFICĂ A FENOLILOR POLIHIDROXILICI EXPERIMENTAŢI

| Component | Formula | $R_f$ | Comportare la detectare |
|---|---|---|---|
| Fenol | | 0,80 | galben |
| Pirocatechină |  | 0,54 | brun |
| Rezorcină |  | 0,31 | portocaliu |
| Pirogalol |  | 0,19 | portocaliu |
| Floroglucină | | 0,02 | roşu |

### Partea experimentală

Obţinerea plăcilor cromatografice cu strat subţire de pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă folosind ca liant amidon sau carboximetilceluloză se face în felul următor: se iau 0,45 g amidon sau 0,50 g carboximetilceluloză, se dizolvă în 35 ml apă distilată la cald pînă la obţinerea unei soluţii translucide. Se adaugă 15 g pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă [8], în porţiuni mici, sub agitare continuă. Pasta rezultată se aplică pe plăci de sticlă într-un strat de 0,25 mm. Plăcile se usucă la temperatura camerei.

Pentru developare s-a utilizat ca eluent un amestec ternar formatd în: benzen — metanol — acid acetic glacial (80:13:7 v/v). Developările s-au făcut ascendent utilizînd o cameră -*S*. Timpul de migrare a eluentului pentru 10 cm a fost de aproximativ 10 min.

Amestecul de separat a fost format din următorii componenţi: fenol, pirocatechină, rezorcină, pirogalol şi floroglucină în concentraţie de 0,05%. Cantitatea de probă aplicată pe placă a fost de 3 μl/spot.

Detecţia componenţilor s-a făcut printr-o reacţie care se bazează pe formarea unor azocoloranţi cu fenolii [9]. În urma acestei reacţii apar spoturile colorate diferit: floroglucina în roşu, rezorcina şi pirogalolul în portocaliu, pirocatechina în brun şi fenolul în galben.

### Rezultate şi discuţii

Rezultatele sînt redate în tabelul 1 şi figura 1. Din examinarea acestor rezultate se poate afirma că straturile de pulbere de sticlă impregnate cu poliamidă prezintă o rezoluţie bună la separarea fenolilor polihidroxilici, valorile $R_f$ fiind net diferite. Spoturile au fost bine conturate (fără cozi) cu toate că viteza de migrare a eluentului a fost mare. Pulberea are priză bună faţă de liant dînd straturi rezistente. Utilizarea acestora a avut drept consecinţă o reducere substanţială a timpului de analiză (de aproximativ 2 ori) în raport cu straturile de poliamidă.

Ordinea de migrare este cea normală. Diferenţele între valorile $R_f$ ale perechilor de izomeri (pirocatechină — rezorcină şi

pirogalol — floroglucină) se explică prin aceea că atît pirocatechina cît şi pirogalolul au grupări —OH învecinate putînd forma uşor grupări intramoleculare şi prin urmare, vor interacţiona mai slab cu grupările poliamidice ale fazei staţionare comparativ cu rezorcina şi respectiv floroglucina [10].
În concluzie, cromatografia pe plăci cu strat subţire de pulbere de sticlă impregnate cu poliamidă este adecvată pentru a fi utilizată la separarea fenolilor polihidroxilici.


**Bibliografie**

1. CHIANG, H. C., J. Chromatog., **40**, 1969, p. 189.
2. CHIANG, H. C., LIN, Y. şi WU, Y. C., J. Chromatog., **45**, 1969, p. 161.
3. GOCAN, S. şi KONNERT, C., Stud. Univ. „Babeş-Bolyai", Chem., **22**, nr. 2, 1977, p. 39.
4. CHIANG, H. C., şi CHIANG, T. M., J. Chromatog., **47**, 1970, p. 128.
5. EGGER, K. şi KEIL, M., Z. Analyt. Chem., **210**, 1965, p. 201.
6. BARK, L. S. şi GRAHAM, R. J. T., J. Chromatog., **27**, 1967, p. 109.
7. GIDDINGS, J. C., „Dynamics of Chromatography". M. Dekker, New York, 1965.
8. GOCAN, S., KONNERT, C. şi LITEANU, C., Brevet R.S.R., nr. 63244, 1976.
9. KRAUSS, L. şi DUPOKOVA, D., Pharmazie, **19**, 1964, p. 41.
10. HÖRHAMMER, H. şi WAGNER, H., Pharmaz. Zig. vereinn., Apothekerztg., **104**, 1959, p. 783.


* * *


ELENA JERCAN şi IOANA MATEI


# Determinarea complexonometrică a Pb (II)

Pentru determinarea complexonometrică a plumbului, literatura de specialitate menţionează următorii indicatori: riocrom negru T [1,2] violet de pirocatechină [3], xilenol oranj [4,5], ditizonă [6], albastru variamin B, Cu-PAN, Congo Brilliant BFL [7]. 3,3-dimetilnaftidină [8]. În toate aceste determinări se impune fie menţinerea *p*H-ului la o valoare constantă, realizată cu medii tamponate, fie folosirea unei soluţii intermediare şi dozarea indirectă.
În această lucrare, se prezintă o metodă de titrare directă a plumbului cu soluţie de EDTA, folosind ca indicator rodizonatul de sodiu, într-un interval de *p*H=2—7
Rodizonatul de sodiu este menţionat în literatura de specialitate pentru identificarea calitativă a plumbului sau pentru determinarea spectrofotometrică a acestuia în mediu tamponat şi cu adaos de gelatină [9].

## Partea experimentală

Reactivi: — soluţie de EDTA de concentraţie $10^{-1} - 10^{-3}$ M;
— soluţie apoasă de rodizonat de sodiu 0,25%.

*Modul de lucru*

Proba care conţine sarea de plumb se titrează cu o soluţie de EDTA în prezenţă de rodizonat de sodiu, în intervalul de *p*H=2—7. urmărindu-se schimbarea de culoare a indicatorului, în funcţie de *p*H-ul de lucru (tabelul 1).

**Tabelul 1**

VARIAŢIA DE CULOARE A INDICATORULUI, ÎN FUNCŢIE DE *p*H

| *p*H | Viraj |
|---|---|
| 2—4 | violet-incolor |
| 4—5 | roşu-incolor |
| 5—7 | roşu-galben |

**Tabelul 2**

REZULTATE OBŢINUTE LA DOZAREA TITRIMETRICĂ A PLUMBULUI, FOLOSIND INDICATOR RODIZONAT DE SODIU

| Nr. probei | mg Pb(II) introdus | mg Pb(II) obţinut | Δ, mg | Erori, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,07 | 2,07 | 0 | 0 |
| 2 | 6,21 | 6,21 | 0 | 0 |
| 3 | 10,35 | 10,45 | +0,1 | +0,9 |
| 4 | 14,49 | 14,39 | —0,1 | —0,8 |
| 5 | 41,40 | 41,40 | 0 | 0 |
| 6 | 62,10 | 62,10 | 0 | 0 |
| 7 | 103,50 | 103,70 | +0,2 | +0,1 |

Titrarea plumbului, în condiţiile precizate, permite înregistrarea vizuală cu uşurinţă a variaţiei de culoare, indicînd punctul de echivalenţă. La o valoare de *p*H mai mare decît 7, plumbul precipită, iar sub valoarea *p*H=2 se constată formarea unui complex violet, stabil la adaos de EDTA în exces.
În tabelul 2 sînt prezentate unele rezultate obţinute la dozarea plumbului după metoda descrisă.
Ultimele coloane din tabelul 2 arată o precizie bună a metodei, ceea ce reflectă sensibilitatea indicatorului folosit. Totodată, se poate preciza faptul că metoda permite determinarea plumbului în prezenţa acelor elemente care dau complexonaţi instabili în mediu acid. Se impune eliminarea acelor ioni care conduc la formarea unor complecşi coloraţi cu indicatorul, în intervalul de *p*H selecţionat pentru determinare.
Titrarea în prezenţă de rodizonat de sodiu este posibilă şi în mod reversibil, virajul indicatorului avînd loc de data aceasta, în sensul contrar celui precizat la determinarea directă. Rezultatele obţinute au fost, de asemenea, reproductibile şi cu bună sensibilitate.
Metoda volumetrică propusă pentru detrminarea plumbului, în prezenţa indicatorului rodizonat de sodiu, s-a aplicat la analiza unor produşi industriali. Pentru evitarea interferenţei unor elemente coprezente, s-a folosit procedeul de separare a acestora prin cromatografia prin schimb ionic. Rezultatele obţinute la analiza plumbului din minereuri şi sticle au fost foarte bune.
În concluzie, în această lucrare este propusă o metodă volumetrică pentru dozarea directă a plumbului, folosind ca titrant EDTA şi ca indicator rodizonatul de sodiu.


**Bibliografie**

1. FLASCHKA, H., HUDITZ, F., Z. Anal. Chem., **137**, 1952, p. 172.
2. FLASCHKA, H., Mikrochemie, **39**, 1952, p. 315.
3. VRÈSTAL, J., Chem. Listy, **50**, 1956, p. 1851.
4. KORBL, I., Pribil, P., Chemist-Analyst, **45**, 1956, p. 102.
5. KORBL, J., Pribil, P., Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 1957, p. 961.
6. BOVALINI, E., CASINI, A., Ann. Chim. (Rome), **43**, 1953, p. 287.
7. VRÈSTAL, J., KOTRBY, S., Chem. Listy, **59**, 1956, p. 1775.
8. FLASCHKA, H., FRANSCHITZ, W., Z. Anal. Chem., **144**, 1955, p. 421.
9. KAROL, L. S., Vestnik Akad. Navuk, Belarus, SSSR, Ser. Kim. Nauk, 3, 1974, p. 56.


* * *

# noutăți pe meridiane

## conjunctură economică

### Consumul de energie în industria chimică

Ca urmare a creşterii pe plan mondial a preţului hidrocarburilor şi, implicit, al energiei, în toată lumea se depun eforturi susţinute pentru reducerea consumului de energie în industria chimică. Paralel cu această tendinţă, însă, apare în această ramură industrială un nou consumator de energie, şi anume cel destinat combaterii poluării mediului înconjurător. În acest sens în ţările puternic industrializate, în care industria chimică a contribuit şi ea la poluarea mediului înconjurător au apărut reglementări din ce în ce mai severe care au determinat completarea instalaţiilor tehnologice cu secţii suplimentare pentru depoluare, consumatoare de energie. Astfel, în S.U.A., dintr-un studiu recent efectuat, a reieşit că din consumul total de energie din anul 1977 2,2% au revenit instalaţiilor necesare pentru combaterea poluării mediului înconjurător, şi se apreciază că în anul 1983. ponderea acestui consumator va atinge 2,9%. Din totalul de energie destinat combaterii poluării mediului înconjurător, două treimi vor fi consumate de industrie, iar o treime de centralele electrice şi de apele reziduale menajere.

În ceea ce priveşte consumul de energie destinat combaterii poluării în industria chimică, ponderea cea mai mare este destinată arderii reziduurilor, industria chimică organică consumînd aproape 95% din cantitatea totală de energie electrică destinată combaterii poluării.

În industria chimică organică, din consumul total de energie 9% reprezintă energia utilizată pentru combaterea poluării. Cu toată creşterea consumului de energie în compartimentele destinate combaterii poluării mediului înconjurător, consumul de energie din industria chimică manifestă o tendinţă de scădere, datorită creşterii preţurilor combustibililor.

Astfel, în perioada 1970—1976, în ţările membre ale Pieţei comune, consumul de energie din industria chimică a crescut cu 15%, în timp ce producţia industriei chimice a crescut cu 33,5%.

Consumul mediu anual de energie în industria chimică a acestor ţări a crescut în perioada 1970—1976 cu 2,4%, în timp ce consumul mediu anual pentru întreaga industrie a acestor ţări a scăzut cu 0,4%.

Consumul de energie din industria chimică din ţările membre ale Pieţei comune, exprimat în mii tone combustibil convenţional, a evoluat în perioada 1970—1976 aşa cum se prezintă în tabelul 1.

Această dinamică cantitativă nu reflectă aspectele calitative ale efortului de reducere a consumului de energie în industria chimică, pentru a compensa pe cît mai mult posibil influenţa negativă a creşterii preţurilor hidrocarburilor.

O imagine mai clară asupra efectului calitativ al efortului de reducere a consumului de energie din industria chimică, cu toate că în această perioadă exigenţele privind combaterea poluării au fost sporite, este indicată în tabelul 2, pentru perioada 1970—1976, în care se arată, pe ţări şi ani, reducerea consumului de energie pe unitatea de produs chimic, în comparaţie cu consumul de energie din anul 1970, luat ca unitate.

Din examinarea acestui tabel rezultă că, în perioada 1970—1976, consumul de energie pe unitatea de produs chimic a scăzut în Belgia cu 8%, în R. F. Germania cu 11%, în Franţa cu 14%, în Italia cu 17%, în Anglia cu 18% şi în Olanda cu 20%, reducerea medie a consumului de energie pe unitatea de produs chimic pe ansamblul Pieţei comune fiind cu 14%.

Pe ansamblul Pieţei comune, în aceeaşi perioadă au apărut modificări de structură în ceea ce priveşte sursele de energie. Astfel, în timp ce în anul 1970, ponderea consumului de combustibili solizi era de 12,9% din consumul total de combustibili, în anul 1976 aceasta a scăzut la 6,6%. În schimb,

**Tabelul 1**

| Ţara | Anul | | | | | | | Creşterea medie anuală, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1970 | 1971 | 1972 | 1973 | 1974 | 1975 | 1976 | |
| Belgia | 3380 | 3131 | 3405 | 3931 | 4421 | 3823 | 4342 | 4,3 |
| R. F. Germania | 20080 | 20301 | 20619 | 22428 | 23189 | 20898 | 23393 | 2,6 |
| Franţa | 9870 | 10015 | 10190 | 11030 | 12125 | 10575 | 11455 | 2,5 |
| Italia | 14674 | 15018 | 16233 | 17305 | 18040 | 14510 | 17360 | 2,8 |
| Olanda | 6547 | 7247 | 7757 | 6324 | 6623 | 6219 | 7734 | 2,8 |
| Anglia | 13732 | 13928 | 14002 | 15177 | 14411 | 13379 | 14445 | 0,8 |

**Tabelul 2**

| Ţara | Anul | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1971 | 1972 | 1973 | 1974 | 1975 | 1976 |
| Belgia | 0,847 | 0,829 | 0,846 | 0,922 | 0,931 | 0,921 |
| R. F. Germania | 0,964 | 0,916 | 0,883 | 0,888 | 0,912 | 0,889 |
| Franţa | 0,940 | 0,874 | 0,863 | 0,891 | 0,893 | 0,856 |
| Italia | 1,012 | 1,001 | 0,939 | 0,939 | 0,782 | 0,834 |
| Olanda | 1,025 | 0,996 | 0,812 | 0,698 | 0,760 | 0,803 |
| Anglia | 0,993 | 0,944 | 0,915 | 0,827 | 0,840 | 0,823 |

în aceeaşi perioadă, ponderea gazelor naturale a crescut de la 17,7 la 27,3%.
Industria chimică din toate ţările membre ale Pieţei comune a consumat în scopuri energetice 80 mil. t combustibil convenţional în anul 1970 şi 65 mil. t în anul 1976.
În vederea reducerii consumului de energie în industria chimică pe plan mondial se desfăşoară o amplă activitate de cercetare axată pe valorificarea căldurilor de reacţie, pe îmbunătăţirea randamentelor schimbătoarelor de căldură, pe reducerea pierderilor de căldură din conducte şi utilaje, folosindu-se noi materiale termoizolante etc.

## Beneficii înregistrate în industria chimică din ţările capitaliste

O privire retrospectivă asupra beneficiilor înregistrate în industria chimică din ţările capitaliste duce la concluzia că cei şapte ani care s-au scurs din acest deceniu au reprezentat pentru majoritatea întreprinderilor chimice o perioadă dificilă, datorită reducerii indicelui de creştere a producţiei mondiale şi a celui al consumului, care a scăzut cu 10%/an în perioada 1970–1972 şi cu 3%/an în anii 1973 şi 1974. În anul 1975 a apărut un proces de recesiune în industria ţărilor capitaliste, care a dus la o reducere a consumului cu 10% faţă de anul 1973, paralel cu o creştere sensibilă a preţurilor materiilor prime, fenomene ce au generat o scădere puternică a cererilor de produse chimice şi o reducere sensibilă a beneficiilor.
Cu toate că rezultatele obţinute în primul semestru al anului 1976 au demonstrat o ameliorare importantă a eficienţei industriei chimice din ţările capitaliste, rezultatele financiare obţinute pe întregul an, precum şi cele obţinute în anul 1977 arată că dificultăţile se menţin în continuare.
Astfel, în R. F. Germania, concernul BASF, al doilea ca mărime, pe piaţa capitalistă (primul fiind concernul vest-german Hoechst) nu a obţinut în anul 1977 decît un beneficiu de 2,5% raportat la valoarea fondurilor fixe, iar concernul britanic ICI, 5,2%. Cele două concerne justifică această situaţie ca fiind determinată de un excedent mare de capacităţi de producţie în raport cu desfacerea, fapt ce le-a determinat să vîndă produsele chimice la preţuri care nu le-au asigurat un beneficiu satisfăcător.
În anul 1977, valoarea vînzărilor concernului BASF s-a menţinut la acelaşi nivel ca şi în anul 1976, deci beneficiile au scăzut sensibil.
Concernul ICI, care avea prevăzut pentru anul 1978 un volum de investiţii de 800 mil. lire, îşi revizuieşte acest program pînă se vor ameliora beneficiile.
Compania nord-americană Du Pont, care a avut în anul 1977 un rezultat financiar superior altor companii chimice din S.U.A., nu a atins nivelul beneficiilor din 1973.
Compania Monsanto, deşi a înregistrat în 1977 o creştere a vînzărilor, a avut o scădere a beneficiilor de 24,6% faţă de anul 1976, datorită excedentului de capacităţi, faţă de posibilităţile de desfacere.
Este interesant de semnalat faptul că, pentru marile societăţi petroliere care dispun şi de sectoare chimice, acestea din urmă le-au adus beneficii mai mici decît sectoarele de prelucrarea ţiţeiului. Principalele societăţi petroliere capitaliste au înregistrat în anul trecut o cotă de beneficii raportată la valoarea fondurilor fixe de 6,9%, în timp ce societăţile chimice, au înregistrat o cotă de numai 5,7%, faţă de 11,9% realizat în 1976 de către societăţile petroliere şi de 6,5%, de către societăţile chimice.
În cazul societăţilor cu profil mixt (prelucrarea ţiţeiului şi produse chimice) reducerea beneficiilor în anul 1977, faţă de anul 1976, a fost proporţională cu ponderea pe care o au produsele chimice în valoarea totală a vînzărilor. Acest fenomen s-a datorat, în special, faptului, că, în timp ce consumul de combustibili produşi de rafinării a fost mai puţin influenţat de procesul de recesiune de pe piaţa capitalistă, consumul de materiale plastice, fibre sintetice, solvenţi şi de alte produse petrochimice a fost mai puternic influenţat, situaţie în care instalaţiile chimice nu au mai funcţionat la capacităţile nominale; în aceste condiţii, costurile pe unitatea de produs cresc, reducînd în mod corespunzător beneficiul limitat şi de nivelul de preţuri impus de lipsa de pieţe de desfacere a producţiei.

# tehnico-ştiinţifice

## Procedeu simplificat pentru fabricarea amoniacului

Pentru realizarea unei producţii mici de amoniac, în mod deosebit în ţările în curs de dezvoltare, lipsite de hidrocarburi, Grupul pentru dezvoltarea tehnologiilor intermediarilor din Londra (ITDG) a propus un propus un procedeu simplificat pentru fabricarea amoniacului în instalaţii de capacităţi foarte mici (10–20 t/zi), care sînt însă mult mai uşor de operat şi cu o tehnicitate mai uşor accesibilă în acele ţări. Ca materie primă în acest procedeu se preconizează a se folosi cărbunele măcinat şi sortat în granule de 3–30 mm, care este introdus într-un generator de gaze cu pat fix, în care, în contact cu vaporii de apă, formează gazul de apă cu un conţinut de 55% hidrogen, 35% oxid de carbon şi 10% bioxid de carbon. Întrucît procesul este endotermic, necesitînd căldură dinafara sistemului, periodic se opresc vaporii de apă şi se introduce aer, care arzînd o parte din cărbuni ridică temperatura masei de cărbuni. Pe ansamblu, gazul obţinut are un conţinut de 70% azot, 25% oxid de carbon şi 5% bioxid de carbon. Gazele rezultate sînt răcite la 100°C, operaţie în timpul căreia sînt supuse şi desprăfuirii. O nouă răcire a acestora la 30°C permite eliminarea gudroanelor antrenate şi a altor impurităţi volatile. Dacă în impurităţile rămase există hidrogen sulfurat, gazele sînt trecute printr-un teren de absorbţie, iar după purificare rezultă un gaz de sinteză conţinînd 22,1% azot, 37,4% hidrogen, 8,7% bioxid de carbon şi 31,8% oxid de carbon, respectiv un gaz de sinteză comparabil cu cel obţinut prin reformarea cu abur a gazelor naturale.
Pentru purificarea gazelor de oxizii de carbon, după ce părăsesc instalaţia de absorbţie a hidrogenului sulfurat ele sînt saturate cu apă şi apoi introduse în convertor, unde oxidul de carbon se oxidează în prezenţa apei la bioxid de carbon şi hidrogen. La ieşirea din convertor, gazele au temperatura de 400°C şi un conţinut în bioxid de carbon de circa 30% şi de oxid de carbon sub 2%. Ele sînt răcite prin schimbătoare de căldură, unde încălzesc gazele ce intră în convertor. După răcire, operaţie cu care prilej are loc şi condensarea vaporilor de apă, gazele sînt comprimate în trepte la 115 at, presiune la care bioxidul de carbon este eliminat cu ajutorul unor scribere. Ca soluţie de spălare pentru eliminarea bioxidului de carbon pot fi folosite apa, hidroxidul de potasiu sau monoetanolamina, care se regenerează cel mai uşor. Prin această metodă concentraţia în bioxid de carbon a gazului de sinteză scade sub 1%.
Eliminarea ultimelor urme de oxid de carbon din gazul de sinteză se face cu ajutorul unei soluţii cuproamoniacale, la presiunea de 115 at şi la temperatura de 30°C.
După această ultimă purificare gazul de sinteză este comprimat la 320 at şi este introdus în reactorul de sinteză a amoniacului.
La ieşirea din reactor gazele conţin numai 12,5% amoniac. Pentru realizarea acestei concentraţii, gazul de sinteză este amestecat cu gaz reciclat, înainte de a fi introdus în reactor, şi este încălzit la temperatura de 500°C cu ajutorul gazelor fierbinţi care părăsesc reactorul. Acestea din urmă sînt răcite cu acest prilej la temperatura de 180°C, situaţie în care o parte din amoniacul format se condensează şi se separă din curentul de gaze prin trecerea acestuia printr-un condensator răcit cu apă.

Gazele astfel răcite, avînd un conţinut în amoniac de numai 7%, sînt amestecate cu gazul de sinteză proaspăt.
Amoniacul separat, şi bioxidul de carbon separat la fabricarea gazului de sinteză sînt folosite la fabricarea bicarbonatului de amoniu.
Această fabricaţie necesită două turnuri de absorbţie, un filtru şi un uscător. În primul dintre cele două turnuri are loc formarea soluţiei de amoniac din amoniacul gazificat şi apă.
În cel de-al doilea turn de absorbţie, soluţia de amoniac curge în contracurent cu bioxidul de carbon. Bicarbonatul de amoniu produs precipită la saturarea soluţiei, este filtrat şi apoi este uscat cu ajutorul unui curent de aer. Filtratul este refolosit la cel de-al doilea turn de absorbţie.
În cazul unei instalaţii de amoniac de 10 t/zi, necesarul de cărbune (65%C) este de 1,099 t/h, cel de apă de răcire de 54 $m^3$/h, iar cel de energie electrică de 535 kW/h pe tonă.
Un calcul aproximativ efectuat de autorii acestui procedeu, care în fapt este o reactualizare a unor procedee abandonate, duce la concluzia că costul unei tone de azot ca element nutritiv variază între 460 şi 850 dolari, în funcţie de amplasament şi de investiţiile conexe necesare, valorile-limită ale investiţiei variind între 1 şi 5 mil. dolari.
Dacă se face o comparaţie cu datele publicate de Organizaţia FAO, în preţuri 1975/76, din care rezultă că tona de azot în îngrăşăminte, obţinută cu ajutorul unor instalaţii de amoniac cu o capacitate de producţie de 1000 t/zi, revine la 563 dolari în cazul folosirii cărbunelui ca materie primă şi respectiv la 390 $, în cazul folosirii gazelor naturale, se poate desprinde concluzia că reactualizarea unor procedee mai vechi aplicate în instalaţii de capacităţi reduse pot fi folosite în zone izolate, lipsite de căi de acces, în apropierea unor zăcăminte de cărbuni pe care le poate valorifica pe plan local, în condiţia în care necesarul de îngrăşăminte cu azot al zonei respective poate fi acoperit cu astfel de instalaţii. În cazul unor suprafeţe arabile intense şi al unui nivel de industrializare ridicat, noile linii de amoniac de 1000 şi chiar 1500 t/zi şi-au dovedit pe deplin eficienţa economică.

## Procedeu nou pentru fabricarea fenolului

Compania nord-americană Lummus a pus la punct un nou procedeu de obţinere a fenolului prin oxidarea în fază de vapori a acidului benzoic. În prezent, aproximativ 90% din producţia mondială de fenol se realizează din benzen prin procedeul comun, care însă în ultimii ani a început să devină dezavantajos întrucît fabricaţia fenolului prin acest procedeu este condiţionată de desfacerea acetonei rezultată în paralel, desfacere ce devine tot mai greu de realizat. Datorită acestei situaţii cercetătorii companiei amintite s-au preocupat de găsirea unui procedeu a cărui industrializare să nu fie dependentă de desfacerea subproduselor rezultate.
Acidul benzoic se fabrică prin oxidarea toluenului pe baza unor tehnologii bine puse la punct, care permit valorificarea toluenului, o hidrocarbură aromatică mai puţin solicitată decît benzenul. Oxidarea acidului benzoic la fenol, conform noului procedeu, are loc cu ajutorul aerului, în fază de vapori, la temperatura de 305°C. Selectivitatea oxidării acidului benzoic la fenol depinde de raportul apă: acid benzoic şi variază între 65 şi 81%. Catalizatorul folosit conţine cupru, şi după o perioadă de utilizare se supune regenerării. După oxidare, gazele sînt răcite şi condensate. Fracţiunile lichide se supun unei distilări cu separarea unui amestec azeotropic fenol-toluen, a unei fracţiuni conţinînd acid benzoic şi apă şi a unei fracţiuni conţinînd benzen. Amestecul azeotropic fenol-toluen este supus unei separări cu ajutorul unei coloane, din care toluenul este reciclat, iar fenolul, după separare, este supus unei purificări.
Procedeul este încă în curs de experimentare într-o instalaţie semiindustrială. Pe baza datelor preliminare obţinute autorii procedeului apreciază că în cazul unei instalaţii industriale de 200 000 t/an costul fenolului ar reveni la 430 dolari/t, faţă de 432 dolari/t prin procedeul utilizat pînă acum.

## Uzine chimice maritime

Ideea realizării unor uzine chimice plutitoare preocupă de cîţiva ani numeroase companii furnizoare de instalaţii chimice, datorită avantajelor care ar rezulta din valorificarea pe loc a unor zăcăminte de ţiţei sau gaze naturale de dimensiuni relativ restrînse, sau datorită posibilităţii de a valorifica energia solară folosind diferenţa de potenţial care se creează între apa de suprafaţă a oceanelor încălzită de soare şi apa rece de adîncime.
Deşi în urmă cu numai cîţiva ani o asemenea idee părea utopică, în prezent cercetările ce se efectuează în acest domeniu au căpătat o amploare deosebită.
Astfel, în acest an, guvernul S.U.A. cheltuieşte pentru cercetări 35 mil. dolari. Cercetările se desfăşoară în două direcţii:
— obţinerea de energie electrică ieftină care să alimenteze instalaţiile submarine destinate exploatării unor zăcăminte de hidrocarburi sau de alte materii prime;
— obţinerea de energie electrică ieftină şi fabricarea pe nave a unor produse mari consumatoare de energie, şi în această direcţie fabricarea amoniacului pentru îngrăşăminte sau pentru folosirea lui ca purtător de hidrogen în obţinerea ulterioară a energiei electrice.
Studiile în acest domeniu sînt destul de avansate şi pe baza prognozelor făcute în zonele tropicale ale oceanelor se apreciază că la mijlocul deceniului viitor vor fi puse în funcţiune uzine maritime de amoniac care vor produce amoniacul la un cost de 110 dolari/t faţă de 156—330 dolari/t cît se apreciază că va costa cel realizat pe uscat, folosind ca materii prime gazele naturale sau cărbunele.
Experţii apreciază că o uzină maritimă de amoniac, care va folosi ca sursă de hidrogen apa mării şi ca tehnologie electroliza, nu va costa mai mult decît o uzină de amoniac montată pe uscat, costul reţelelor de distribuţie a gazelor naturale pentru alimentarea acestora compensîndu-se, după părerile specialiştilor, cu cele ale navei pe care se montează o uzină maritimă de amoniac.
În astfel de uzine chimice maritime, se preconizează că energia se obţine în modul următor:
— apa caldă de la suprafaţa oceanelor este pompată într-un schimbător de căldură în care se evaporă amoniacul lichid. După răcire, apa este scursă prin gravitate la adîncime. Vaporii de amoniac sub presiune sînt trecuţi printr-o turbină de expansiune, care este cuplată cu un generator electric. Vaporii de amoniac destinşi sînt lichefiaţi cu ajutorul apei reci, care se pompează de la o adîncime de 1000 m. O astfel de instalaţie asigură energia necesară unei uzine chimice maritime.
Hidrogenul se obţine pe o astfel de navă prin electroliza apei saline, iar azotul, cu ajutorul unei instalaţii de lichefiere a aerului.
Cu toate că la nivelul anului 1985 consumul de gaze naturale pentru fabricarea amoniacului va reprezenta numai 7% din consumul total de gaze naturale din acel an, guvernul S.U.A. subvenţionează cercetările menţionate pentru a produce amoniacul necesar agriculturii fără consum de gaz metan.
Proiectul de conversie a energiei termice oceanice (OTEC) prevede realizarea pînă în anul 1990 a 24—31 uzine chimice maritime avînd fiecare o putere instalată de 325 MW, care vor asigura necesarul de îngrăşăminte cu azot al S.U.A. în acea perioadă. Deşi este prematur să se tragă o concluzie asupra eficienţei economice a uzinelor chimice maritime, dacă se ia în calcul preţul de vînzare a amoniacului pe piaţa nord-americană de 220 dolari tona, recuperarea investiţiei din beneficiu se va putea realiza în 3—6 ani. Realizarea de uzine chimice maritime nu constituie un obiect de studiu numai într-o singură ţară. Compania vest-germană Uhde a publicat recent concluziile care se desprind din studiile efectuate pînă în prezent.
— În cazul unor zăcăminte submarine de gaze naturale şi de ţiţei de dimensiuni relativ mici, pentru care reţeaua de transport pînă la coastă este foarte costisitoare, este avantajos să se construiască instalaţii de amoniac plutitoare, care să fie exploatate chiar deasupra acestora.
— S-au studiat mai multe variante constructive (platforme fixe, pontoane plutitoare, nave etc.) în vederea asigurării unor condiţii optime de funcţionare a instalaţiilor minimum 300 zile/pe an, cu un efort cît mai redus de investiţii.

— S-au studiat și modificările ce trebuie aduse utilajelor pentru transpunerea pe nave a instalațiilor terestre de amoniac. În acest sens, coloanele înalte destinate eliminării bioxidului de carbon din gazele de sinteză au fost împărțite în mai multe tronsoane, pentru a asigura o funcționare continuă pe navă. Pentru protecția împotriva exploziilor, întreaga navă a fost împărțită (desigur în fază de proiect) în trei compartimente, și anume, unul cu foc direct, al doilea în care se prelucrează gazele combustibile, iar al treilea în care nu se manipulează produse inflamabile.

Toate utilajele rotative grele (compresoare, turbine etc.) sînt montate în partea inferioară a navei, cu axul de rotație paralel cu cel al navei. Circulația operatorilor se va face prin coridoare presurizate, pentru a elimina pericolul de infiltrare a gazelor combustibile în aceste zone.

— O instalație plutitoare de 1000 t/zi amoniac necesită 60 de persoane, care urmează să trăiască la bordul navei, iar ca materii prime folosește gazele naturale submarine. De pe coastă ea trebuie aprovizionată numai cu mici cantități de lubrifianți, catalizatori și alte chimicale.

— Energia electrică necesară este realizată cu ajutorul a două turboalternatoare. Apa mării, după desalinare, este folosită atît ca apă potabilă, cît și pentru alimentarea generatoarelor de abur. În general, aprovizionarea navei se prevede a se realiza cu ajutorul helicopterelor.

— Se apreciază că o uzină maritimă de amoniac are o durată de execuție mai mică decît o uzină montată pe sol dacă terenul pe care este amplasată aceasta din urmă nu este dotat cu o rețea de căi de acces și utilități.

— Compania Uhde apreciază că uzinele chimice maritime sînt indicate numai pentru realizarea acelor produse care necesită gaze, aer și apă, cum ar fi amoniacul, metanolul și ureea.

— În cazul amoniacului și al metanolului, ambele produse putînd fi depozitate sub formă lichidă, în preajma uzinei flotante se prevede și realizarea unui rezervor flotant cu o capacitate de circa 20 000 t, de unde navele pot prelua periodic producția.

— Pentru realizarea unor instalații de amoniac de 1000 t/zi pe uscat pe un amplasament echipat cu rețele de utilitate și gaze, precum și căi de acces, investițiile necesare sînt de două ori mai mici decît în cazul unei instalații flotante și de două ori și jumătate mai mici decît în cazul unei instalații amplasate pe uscat pe un teren lipsit de rețele de utilități și de căi de acces, în condițiile realizării acestor instalații în R. F. Germania.

— În ceea ce privește costul tonei de amoniac acesta revine cu numai 17% mai mare în cazul instalațiilor flotante, în comparație cu cele realizate pe coastă, în condiția existenței rețelelor de utilitate și gaze pe acest amplasament.

Cu toate acestea, instalațiile flotante au avantajul că valorifică zăcămintele submarine de gaze naturale, care, datorită distanțelor față de coastă sau a mărimii lor, nu merită să fie exploatate în alt mod.

## Polimeri pentru celule solare

Cercetătorii de la Universitatea New South Wales-Australia au pus la punct o tehnică pentru prepararea polimerilor fotoconductori utilizați la obținerea celulelor solare. Experimentările efectuate au arătat că acestea au o durată de utilizare mult mai mare decît cea a polimerilor obișnuiți, care nu depășește 6—12 luni.

## Betaciclodextrină (BCD) din amidon

Institutul de cercetări fizice și chimice (RIKEN) din Japonia a pus la punct fabricarea betaciclodextrinei (BCD) după un procedeu nou pornind de la amidon și utilizînd enzime stabile în medii alcaline. Betaciclodextrina este o formă de dextrină care poate fi utilizată în industria farmaceutică, cosmetică, ca aditiv în industria alimentară, precum și la fabricarea unor produse pentru agricultură. Astfel, societatea niponă Sumitomo o utilizează la fabricarea piretroidului. În general reduce efectul otrăvitor al diferitelor substanțe.

Costul este de 4—5000 yeni/kg, față de 100 000/yeni kg realizat în cazul tehnologiilor obișnuite, iar randamentele ating 75—80%.

Întrucît în tehnologie nu se utilizează solvenți organici, nu se pune nici problema reziduurilor toxice.

La sfîrșitul anului 1978 urmează să intre în funcțiune o instalație experimentală cu o capacitate de 150 t/an.

## Noi tipuri de celule de electroliză

Societatea spaniolă Investigacion Quimica Industrial (IQI) a pus la punct noi celule de electroliză pentru fabricarea clorului și a sodei caustice. Acestea se caracterizează prin utilizarea ca anod a unei membrane schimbătoare de ioni, iar drept catod mercur, fiind superioare sistemelor convenționale cu mercur și diafragmă.

Noul procedeu permite exploatarea instalației la o densitate de curent mai mică decît în cazul celulelor cu mercur, la aceeași investiție pe unitatea de produs. Ca urmare a separării anolitului și catolitului este posibilă folosirea unei saramuri mai diluate, 100—150 g/l, fără o creștere semnificativă a voltajului.

Puritatea sodei și consumul de curent sînt practic aceleași ca în cazul celulelor-standard cu mercur. Din cauză că circuitul de saramură și cel de clor din celulă nu sînt impurificate cu mercur, și poluarea cu acestea este sub stanțial redusă.

## Depozitarea hidrogenului

Cercetătorii de la Universitatea din Bordeaux — Franța au elaborat un nou mod de depozitare a hidrogenului utilizînd un aliaj spongios din magneziu, lantan și nichel care reține gazul. Prin încălzire, hidrogenul se degajă, iar aliajul se refolosește.

## Procedeul Tenneco de purificare a monoxidului de carbon

Tenneco Chemicals a elaborat un procedeu de obținere a monoxidului de carbon de puritate mare din gazele reziduale de la diferite industrii. Separarea acestuia se realizează sub forma unui complex cu ajutorul unui amestec format dintr-o sare de cupru și clorură de aluminiu. Randamentele de recuperare ajung la 99%, iar puritatea produsului depășește 99,5%.

Procedeul prezintă avantajul că lucrează la temperatură ambiantă și presiune joasă, ceea ce duce la economii de 20% în comparație cu metodele convenționale.

Acesta poate fi aplicat gazelor reziduale de la instalațiile de reformare a produselor petroliere, de la convertizoarele din industria oțelului și de la fabricile de negru de fum.

# •cooperare-dezvoltare

Societatea vest-germană Bayer construieşte în colaborare cu Owens Corning Fiberglass din S.U.A. prima fabrică de fibre din sticlă din Belgia. Aceasta este amplasată la Vise şi se prevede să intre în funcţiune la sfîrşitul anului 1979.
Investiţiile se ridică la 47 mil. dolari. Firma Coppée-Rust asigură o mare parte din lucrările de inginerie.

★

Societatea metalurgică norvegiană Elkem Spigerverket investeşte 27 mil. coroane pentru a construi prima instalaţie de electroliză. Aceasta face parte din programul de mărire a producţiei de siliciu metalic ultra pur (silgrain) de la Bremangar de la 14 000 la 28 000 t/an.
Întrucît producţia de clor este mică, şi anume 6000 t/an, s-a ales procedeul cu membrană, care s-a dovedit a fi cel mai economic în cazul instalaţiilor mici. Construcţia va dura un an. Soda caustică care va rezulta ca coprodus va servi la neutralizarea acidului clorhidric rezultat ca deşeu la fabricarea siliciului pur, recirculîndu-se apoi în proces.

★

În S.U.A., la Deer Park, lîngă Houston, societatea Interox America a început montajul unei fabrici de apă oxigenată de 40 000 t/an şi a uneia de percarbonat de sodiu.
Conform planificării producţia va începe la sfîrşitul anului 1979.
Apa oxigenată va fi utilizată, în special, în industria hîrtiei, la sinteza unor produse chimice şi la controlul mediului înconjurător, în timp ce percarbonatul se va folosi la fabricarea detergenţilor de uz casnic.

★

Societatea vest-germană Borsig va construi în Uniunea Sovietică două mari instalaţii pentru lichefierea bioxidului de carbon. Una va fi amplasată la Togliatti şi va produce 2 mil. t/an, pe două linii de fabricaţie, fiind cea mai mare din lume şi cealaltă la Kemerovo şi va produce 400 000 t/an.
Bioxidul de carbon rezultă de la instalaţiile de amoniac aflate în curs de montaj pe cele două platforme. Valoarea contractului încheiat cu Techmashimport este de 27 mil. DM.

★

În Belgia, la Tessenderlo, se construieşte prima fabrică din Europa pentru obţinerea compuşilor organici cu sulf. Aceasta va fi realizată de Phillips Petroleum şi va costa 23 mil. dolari. Produsele de bază vor fi mercaptanii, din seria etil pînă la dodecilmercaptani, care se vor fabrica în cantitate de 10 000 t/an, precum şi o serie de sulfuri organice.
Instalaţiile vor lucra după tehnologia clasică Phillips şi vor intra în funcţiune la începutul anului 1980. Produsele finite se vor utiliza cu precădere în industria farmaceutică, la fabricarea pesticidelor, ca modificator de polimerizare a polimerilor şi elastomerilor, colectori pentru metale neferoase şi ca odoranţi pentru gazul natural.

★

La Hauts-Sarts, în zona industrială a Liège-ului, va fi construită o nouă instalaţie de acizi graşi. Aceasta va fi realizată de către Societatea Colgate—Palmolive şi va costa 15 mil. dolari. Darea în funcţiune va avea loc în 1980.
Concomitent, pe aceeaşi platformă, se va construi şi un centru de cercetare în care vor lucra 85 de persoane şi pentru realizarea căruia se vor investi 8,2 mil. dolari.

★

Societatea egipteană Abu Zaabal Fertilizer a semnat un contract cu firma Lurgi pentru construirea unei instalaţii de acid fosforic cu o capacitate de 200 000 t/an, care urmează a fi utilizat la fabricarea superfosfatului concentrat. Aceasta va lucra după tehnologia Fisons şi va fi dată în funcţiune în anul 1980.

★

Divizia organică a societăţii ICI a planificat mărirea instalaţiei de metilendiparafenilenizocianat (MDI) de la Burn Hall, lîngă Fleet — Wood-Anglia, astfel ca producţia de pe această platformă să se dubleze. Instalaţia va avea o capacitate de 35 000 t/an. Produsul serveşte ca intermediar la fabricarea poliuretanilor rigizi. Concomitent se realizează şi o unitate de 10 000 t/an MDI pur, care în prezent nu se fabrică la Burn Hall.

★

În cadrul complexului de la Deer Park, lîngă Houston Societatea Shell Chemical a dat în funcţiune două instalaţii: una ce produce anual 90 000 t bisfenol A şi alta de 90 000 t/an Epon lichid. Construcţia a început la sfîrşitul anului 1976.
Se menţionează că ambele instalaţii şi-au atins capacitatea la puţin timp de la darea în funcţiune.
În 1977, pe aceeaşi platformă au început să se producă şi fenoli într-o instalaţie de 225 000 t/an.

★

CDF Chemie şi Commissariat à l'Energie Atomique au hotărît să construiască în comun, în cadrul complexului de la Grande-Couronne, o instalaţie industrială de extragere a uraniului din acid fosforic care va lucra după un procedeu elaborat în comun şi care a fost patentat în 1977. Darea în funcţiune va avea loc în 1981, capacitatea fiind de 100 t/an oxid de uraniu.
În prezent este în curs de montaj o instalaţie experimentală care va fi gata la sfîrşitul acestui an şi care va prelucra zilnic 40 $m^3$ acid fosforic.

★

Divizia Mond a societăţii ICI construieşte pentru Humphreys-Glasgow o instalaţie pentru fabricarea clorurilor din metil. Aceasta va fi amplasată la Runcorn-Anglia şi va produce anual 200 000 t.
Conform contractului, ICI va asigura ingineria de bază şi detaliu şi va pune la dispoziţie tehnologia de hidroclorurare în fază de vapori.
Investiţiile sînt evaluate la 30 mil. lire.

★

Indian Petrochemical Corp. a planificat construirea la Baroda a unei instalaţii de 10 000 t/an alchilalcooli, care să lucreze după tehnologia Asahi Chemicals. Aceştia vor fi utilizaţi la obţinerea acrilaţilor, cei mai importanţi fiind cei de metil, etil, butil şi 2-etilhexil.

★

În R.S.F. Iugoslavia, la Ludarsko-Topionikarsky, în cadrul rafinăriei de cupru, va fi construită o instalaţie pentru calcinarea anuală a 150 000 t pirită, cu obţinerea zilnică a 1000 t acid sulfuric.
Aceasta se va realiza pe baza unui contract încheiat cu firma niponă Nisshe I Iwai şi va intra în funcţiune în 1980. Investiţiile sînt apreciate la 13 mil. dolari.

★

În Olanda, la Rotterdam, a fost dată în funcţiune cea mai mare instalaţie din Europa pentru fabricarea mercaptanilor, cu o capacitate anuală de 20 000 t, din care 10 000 t produse „uşoare" şi 10 000 t produse „grele". Fabrica a

fost construită în 18 luni și a costat peste 10 mil. dolari. Aceasta lucrează după procedeul Pennwalt și prezintă un grad mare de automatizare. De asemenea, s-a dat o atenție deosebită controlului poluării. Mercaptanii obținuți se vor utiliza la fabricarea sulfurilor și polisulfurilor, derivaților etoxilați, insecticidelor și produselor farmaceutice.

★

Societățile Akzo Chemie și Akzo Zout Chemie din Olanda au început construcția instalației de estertin, un intermediar utilizat ca stabilizator în industria policlorurii de vinil. Acesta se obține din reacția dintre staniu, butilacrilat și acid clorhidric, la 60—90°C. Fabrica va fi amplasată pe platforma de la Hengelo și va avea o capacitate de producție de 2500 t/an. Darea în funcțiune va avea loc în 1979.

★

Air Products a anunțat că va dezvolta producția de trietilendiamină (Dabco) de pe platforma de la Paulsboro-New Jersey. Cu aceasta, capacitatea de producție a societății va crește cu 25%.

Air Products asigură întregul necesar de catalizatori tip Dabco pentru spume de poliuretan.
Instalația va fabrica un produs de puritate 99,95%, care se va utiliza la obținerea a 13 catalizatori tip Dabco.

★

În Olanda, la Delfzigl, în prima jumătate a anului 1978 a intrat în funcțiune o instalație care produce anual 15 000 t etilenamine, construită în comun de Akzo Zout Chemie, Toyo Soda și Dutch Northern Development.

Fabrica a costat 70 mil. guldeni și poate produce, în funcție de necesități, 60% din capacitate etilendiamină, iar restul dietilentriamină, trietilentetramină, tetraetilenpentamină, pentaetilenhexamină, N-aminoetilpiperazină și piperazină. Procedeul aparține societății Toyo Soda și are la bază reacția dintre dicloretilenă și un exces de amoniac, la presiune ridicată. Produsele sînt utilizate ca intermediari la obținerea compușilor pentru agricultură, a rășinilor, a produselor farmaceutice, a lubrifianților, în industria hîrtiei.

# brevet

## PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI SCHIMBĂTOR DE ANIONI PUTERNIC BAZIC

**BREVET R.S.R. Nr. 63429**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui schimbător de anioni puternic bazic.

Procedeul de obținere a unui schimbător de anioni puternic bazic, prin clormetilarea și aminarea unui copolimer macroporos constă în faptul că un copolimer constituit din 71 — 58% stiren, 27% divinilbenzen, 2 — 15% acrilonitril, avînd înglobat ca mediu inert toluen în fracție volumară de 0,25 — 0,50, obținut prin polimerizarea monomerilor corespunzători în prezența unui agent stabilizator, ales dintre alcool polivinilic sau un amestec de gelatină, amidon și carbonat de sodiu, se supune clormetilării în mod cunoscut și apoi se aminează la un raport copolimer/amină de 1/2.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se obțin copolimeri de compoziție ternară, în care fracțiunea molară (volum monomeri/volum monomer + volum toluen) este astfel aleasă, încît proprietățile adsorbante ale schimbătorului de anioni obținut în urma reacției de clormetilare și aminare să devină o însușire de bază a acestuia;

— adaosul de gelatină, carbonat de sodiu și amidon mărește stabilitatea suspensiei de monomeri în apă;

— condițiile de clormetilare și aminare ale copolimerului ternar adsorbant sînt astfel alese, încît în urma acestor reacții, perlele de schimbători de anioni obținute nu prezintă fisuri și au, ca urmare, o bună rezistență mecanică.

Dosar nr. 77 713
Data înregistrării: 18.02.1974
Data publicării: 30.01.1978

Int. Cl.²: C 08 F 8/32
Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni", Iași

* * *

# din țările socialiste

## Dezvoltarea industriei chimice în Uniunea Sovietică

În Uniunea Sovietică, în decursul celui de-al 9-lea plan cincinal, producția industriei chimice a crescut cu 70%, în timp ce, pe ansamblul industriei, creșterea producției în aceeași perioadă a fost de 40%. Pentru realizarea acestei dezvoltări în decursul celui de-al 9-lea plan cincinal s-au investit în industria chimică 17,2 miliarde ruble, respectiv aproape de două ori mai mult decît în cincinalul anterior.

În comparație cu anul 1960, cînd în industria chimică s-au investit 10% din totalul investițiilor afectate industriei, în anul 1973 ponderea investițiilor în industria chimică a crescut cu 27% din volumul total al investițiilor industriale. Ca urmare a acestui efort, ponderea producției industriei chimice a U.R.S.S. în producția chimică mondială a crescut de la 6%, în anul 1960, la 12%, în anul 1973.

În actualul plan cincinal, industriei chimice sovietice i s-a afectat un volum de investiții dublu în raport cu cincinalul anterior. Ca urmare, volumul producției industriei chimice sovietice va spori în cursul acestui cincinal cu 65%.

Cele mai mari sporuri de producție se vor înregistra în industria îngrășămintelor chimice, și anume cu 46%, respectiv de la 98 mil. t în 1976, la 144 mil. t în 1980. Producția de antidăunători va spori cu 38%, de la 450 000 t în 1976 la 630 000 t în 1980, iar producția de materiale plastice și rășini sintetice va spori cu 80%, de la 3,3 mil. t în 1976 la 6 mil. t în 1980. În aceeași perioadă, producția de fibre sintetice va spori de la 1,1 la 1,45 mil. t, respectiv cu 35%.

Pe baza acestei dezvoltări și a celei prevăzute în cincinalul 1981—1985, se întrevede că industria chimică a Uniunii Sovietice va depăși ca volum de producție pe cea a S.U.A precum și pe cea însumată a țărilor capitaliste vest-europene.

Trebuie menționat faptul că Uniunea Sovietică deține cele mai mari zăcăminte de materii prime din lume pentru industria chimică, precum și importante resurse energetice. În actualul plan cincinal producția de gaze naturale și de țiței va spori cu 26%, creîndu-se astfel noi posibilități de dezvoltare a petrochimiei.

Dintre toate subramurile industriei chimice, petrochimia, care se realizează în principal în 32 mari platforme industriale, a cunoscut în cincinalul trecut cel mai mare indice de dezvoltare, și anume 70%.

În actualul cincinal, industria petrochimică sovietică se dezvoltă în continuare, satisfăcînd dinamica de dezvoltare a celorlalte sectoare consumatoare, respectiv materialele plastice, rășinile sintetice, fibrele sintetice și cauciucurile sintetice.

Industria chimică organică cunoaște, de asemenea, o dezvoltare susținută, în cadrul acesteia realizîndu-se o gamă largă de monomeri, solvenți, derivați alifatici și aromatici etc. În ceea ce privește producția de materiale plastice și rășini sintetice, pînă la sfîrșitul acestui cincinal balanța de comerț exterior se va schimba, din țară importatoare U.R.S.S. urmînd să devină țară exportatoare. Principalele produse ce se prevăd a fi exportate în cantități de masă sînt policlorura de vinil, polietilena, polistirenul și polipropilena.

Cei mai mari indici de creștere a producției în actualul plan cincinal sînt prevăzuți pentru polistiren, urmat de polietilena de joasă densitate, polietilena de înaltă densitate și rășinile ureoformaldehidice.

În ceea ce privește producția de cauciucuri sintetice, Uniunea Sovietică deține o bogată experiență. Paralel cu creșterea producției în mediu cu peste 12%/an, are loc o amplă acțiune de diversificare a producției, numărul tipurilor de cauciucuri sintetice crescînd de la 12, în anul 1975, la peste 24, în anul 1977. Cele mai importante tipuri sînt cauciucul butadienstirenic și cauciucul poliizoprenic.

Datorită proprietăților superioare ale cauciucurilor stereospecifice, și în special datorită rezistenței sporite la abraziune, în cincinalul anterior a luat o mare amploare producția de cauciuc poliizoprenic. De asemenea, s-a dezvoltat și producția de cauciuc cloroprenic.

În actualul plan cincinal, producția de cauciucuri sintetice crește de la 1 mil. t în anul 1975 la 2 mil. t în 1980.

Industria de fibre sintetice a cunoscut o puternică dezvoltare în cincinalul anterior, indicele mediu anual de creștere a producției atingînd 16%. Dintre cele trei grupe principale de fibre sintetice locul întîi, în ceea ce privește volumul producției, îl ocupă fibrele poliamidice, dar la sfîrșitul acestui cincinal volumul producției de fibre acrilice și cel de fibre poliesterice va depăși fiecare pe cel al producției de fibre poliamidice. Producția de fibre sintetice se realizează îndeosebi în 17 mari uzine.

Industria chimică anorganică are o veche tradiție în Uniunea Sovietică și este răspîndită pe întregul teritoriu al țării. Producția de amoniac se realizează în special în 45 de mari instalații, cea de acid sulfuric în 22 de mari instalații, iar cea de acid azotic în 23 de mari instalații. Pentru producția clorului și a hidroxidului de sodiu, Uniunea Sovietică dispune de numeroase instalații, dintre care 10 sînt de mare capacitate. Uniunea Sovietică dispune de numeroase instalații de acid fosforic, atît pe cale umedă, cît și pe cale termică, precum și de instalații pentru producerea de săruri de bariu, de crom, de nichel etc.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte chimice, în actualul plan cincinal se prevede aproape dublarea acesteia. Anul trecut Uniunea Sovietică a devenit țara cu cea mai mare producție de îngrășăminte din lume. În special aceasta se realizează în 29 mari instalații de îngrășăminte cu azot, 22 mari instalații de uree, 35 instalații pentru superfosfat, 6 instalații pentru îngrășăminte potasice, precum și 22 instalații pentru obținerea de îngrășăminte complexe.

În ceea ce privește industria de medicamente, Uniunea Sovietică deține al doilea loc în lume, producția acesteia reprezentînd peste 10% din producția mondială de medicamente. Există, în principal, 26 mari întreprinderi care produc peste 450 de substanțe medicamentoase pe baza tehnologiilor puse la punct în numeroase centre și institute de cercetări profilate în acest scop.

Paralel cu creșterea cantitativă a producției, în acest cincinal au loc o diversificare a producției și o înlocuire a sortimentelor mai puțin active cu altele cu o eficacitate sporită. De asemenea, în această subramură, se aduc importante îmbunătățiri tehnologice la produsele existente.

O subramură nouă a industriei chimice care în Uniunea Sovietică se bucură de o atenție specială este industria microbiologică, în cadrul căreia producția de proteine monocelulare ocupă primul loc.

În industria de coloranți, paralel cu dezvoltarea producției are loc un amplu program de înlocuire a unor coloranți mai vechi, ca de pildă coloranții pe bază de sulf sau coloranții direcți, cu coloranți noi de tip antrachinonic sau de tipul celor destinați vopsirii fibrelor sintetice.

Producția de coloranți se realizează în numeroase întreprinderi, din care 8 sînt de mare capacitate. Numărul sortimentelor de coloranți depășește 700.

Pentru producția de lacuri și vopsele industria sovietică dispune de numeroase întreprinderi, din care 8 sînt de mare capacitate și cuprind și instalații pentru obținerea bioxidului de titan. Producția de agenți de spălare se realizează în principal în 9 mari instalații pentru obținerea detergenților și în alte 7 instalații pentru obținerea acizilor grași.

Industria de anvelope și-a triplat capacitatea de producție între anii 1960, și 1975, respectiv a crescut de la 17 la 51 mil. anvelope. Această producție se realizează în special în 13 mari uzine, alte 20 de uzine pentru prelucrarea cauciucului realizînd articole tehnice.

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

**Capacităţile calorice molale aparente şi volumele molale ale amino-acizilor în soluţii apoase de polioli.** S-au măsurat densităţile (24°C) şi căldurile specifice volumetrice (25°C) ale unor amino-acizi (0,05—0,5 m) conţinînd catene laterale nepolare, în apă şi în soluţii apoase de glicerină, manitol, sorbitol, NaCl, uree şi GuHCl, cu ajutorul unui densimetru de curgere, respectiv al unui microcalorimetru. Cantităţile molale aparente deduse de aici şi funcţiunile de transfer ale amino-acizilor în soluţii apoase de polioli nu relevă nici o specificitate, care ar putea explica originea comportării unice a poliolilor în sistemele de proteine. Totuşi, studiile scot în evidenţă existenţa unei relaţii între creşterea regulată a capacităţii de a genera structuri a amino-acizilor şi creşterea hidrofobicităţii catenei laterale. Apare o micşorare considerabilă a acestei tendinţe de a forma structuri atunci cînd se lucrează în soluţii diluate de polioli cu masă moleculară ridicată.

D PAOLA G. şi BELLEAU, B., Can. J. Chem. **56** nr. 13, 1 iul. 1978, p. 1827—1831.

**Densitatea, conductivitatea electrică, punctul de congelare şi viscozitatea amestecurilor de acid trifluormetansulfonic şi apă.** Se raportează măsurători de densitate, vîscozitate, conductivitate specifică şi punct de congelare efectuate în tot domeniul de compoziţii al amestecurilor de apă şi acid trifluormetansulfonic. S-a observat un maxim al viscozităţii şi un minim al conductivităţii specifice la o compoziţie corespunzătoare monohidratului, $H_3O^+SO_3CF_3^-$ şi o deviaţie maximă de la densitatea ideală la compoziţia corespunzătoare la $H_5O^+SO_3CF_3^-$. Curba punctelor de congelare dă indicaţii pentru patru hidraţi cu rapoartele molare apă/acid trifluormetansulfonic de 1:1, 2:1, 4:1 şi 6:1. Există de asemenea indicaţii şi pentru un hidrat cu punctul de topire incongruent, avînd raportul molar acid/apă egal probabil cu 2:1.

CORKUM, R. şi MILNE, J., Can. J. Chem., **56**, nr. 13, 1 iul. 1978, p. 1832—1835.

**Proprietăţile termodinamice şi de transport ale soluţiilor de electroliţi multicomponenţi.** În lucrare sînt descrise proprietăţile de echilibru şi de neechilibru ale sistemelor menţionate. Proprietăţile termodinamice prezentate sînt: volumul parţial molar, variaţiile de energie liberă, entalpie şi volum la amestecare, coeficientul de activitate. Proprietăţile de transport discutate sînt: conductanţa, numerele de transport, coeficienţi de difuzie, vîscozitate. Pentru fiecare dintre acestea se deduc formulele de calcul şi în unele cazuri se prezintă date numerice care exemplifică cazuri concrete.

BLOKHRA, R. L. şi SAKHUJA, N., J. Scient. Ind. Res., **37**, nr. 1, ian. 1978, p. 17—28.

**Determinarea activităţii ionilor de hidroxid în soluţii alcaline concentrate, folosind un electrod de Hg/HgO.** Electrodul de Hg/HgO, utilizat numai ca electrod de referinţă, a fost modificat în aşa mod încît a devenit adecvat pentru măsurători ale activităţii ionilor de hidroxid din soluţiile alcaline concentrate, într-un interval larg de concentraţii. Activitatea ionilor de hidroxid în soluţii alcaline de aluminat a fost determinată cu ajutorul unor asemenea electrozi legaţi ca o celulă galvanică. A fost elaborată şi o metodă pentru determinarea potenţialului de difuziune apărut în sistem. Calculele bazate pe datele astfel obţinute confirmă constatarea din literatură conform căreia, ionii de tetrahidroxoaluminat predomină în sistemele cu conţinuturi de aluminiu suficient de scăzute. Formarea speciilor dimere sau oligomere poate fi presupusă numai în sistemele cu conţinuturi mai ridicate de alcalii sau aluminiu, dar numai cu ajutorul prezentei metode experimentale nu pot fi obţinute date cantitative.

SZABÓ, Z. G., RÓZSAHEGYI-PÁLFALVI, M. şi ORBÁN, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **97**, nr. 3, 1978, p. 327—338.

**Influenţa alcoolilor alifatici asupra supratensiunii hidrogenului pe electrodul picurător de galiu.** S-a cercetat influenţa metanolului, a *n*-propanolului şi a *n*-butanolului asupra vitezei de formare electrolitică a hidrogenului pe electrodul lichid de galiu, în soluţie de acid percloric. S-a constatat că viteza de formare a hidrogenului creşte odată cu creşterea numărului de atomi de carbon al alcoolilor examinaţi. Rezultatele pot fi interpretate presupunînd că în prezenţa alcoolilor, donorul de protoni este ionul $ROHH^+$ şi odată cu creşterea căldurii de adsorbţie, cu caracter dispersiv a alcoolului pe galiu, energia de activare a reacţiei de formare a hidrogenului scade. Autorii au găsit o corelaţie între variaţia vitezei reacţiei de formare a hidrogenului (lg i) şi polarizabilitatea medie a alcoolilor ($\alpha_2$).

SZABÓ K., SZIRÁKI, L. şi MIKA, J., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 6, iun. 1978, p. 249—253.

**Reducerea electrochimică a piridopirazinelor.** Reducerea electrochimică a diverse pirido [2,3-b] pirazine în medii hidroorganice sau aprotice dă 1,4-dihidroderivaţi, care, în unele cazuri, pot fi izolaţi. Majoritatea acestor derivaţi se izomerizează în compuşi 1,2-, 3,4- sau 5,8-dihidro. Aceşti din urmă compuşi adiţionează în mediu alcalin o moleculă de alcool. Reducerea electrochimică a 1,2-sau 3,4-dihidroderivaţilor furnizează 1,2,3,4-tetrahidropiridopirazine. În medii hidroorganice, 7-bromopirido [2,3-b] pirazinele dau un 1,4-dihidrocompus, care poate fie să se izomerizeze, fie să se debromhidrateze. În medii aprotice are loc ruperea legăturii C—Br, ducînd la pirido [2,3-b] pirazină. Reducerea electrochimică a pirido [3,4-b]pirazinelor poate furniza 1,4-dihidro-derivaţi, care prin izomerizare dau exclusiv 1,2- sau 3,4-dihidroderivaţi, care sînt şi ei electroreductibili la 1,2,3,4-tetrahidroderivaţi.

ARMAND, J., CHEKIR, K. şi PINSON, J., Can. J. Chem. **56**, nr. 13, 1 iul. 1978, p. 1804—1816.

**Fenomene de difuziune în catalizatori. Influenţa asupra energiei de activare.** În prezenţa unui catalizator poros, la trecerea de la un regim controlat de tip chimic la un regim controlat de tip difuziv, se remarcă o marcantă variaţie a energiei de activare aparente a reacţiei examinate. Această variaţie s-a dovedit dependente de structura poroasă a catalizatorului şi poate constitui un criteriu de investigare a acestuia. În regim de rezistenţă puternică la difuziune, între energia de activare aparentă a reacţiei, energia de activare în regim chimic şi gradul de ramificare a structurii catalizatorului există corelaţia $E_{ap.}/E_0 = 1/2^{\alpha}$, astfel încît din raportul $E_{ap.}/E_0$ se poate estima gradul de ramificare a structurii catalizatorului. Pe baza unor asemenea consideraţii, autorii au analizat rezultatele obţinute la schimbul hidrogen — deuteriu pe ZnO şi de oxidare a CO pe platină pe suport de alumină. În ambele cazuri s-a notat o netă variaţie de energie de activare în funcţie de temperatură, şi anume, cu cît dimensiunea particulelor de catalizator este mai mică cu atît este mai mare temperatura la care se manifestă această variaţie. Acest comportament conduce la concluzia, că din raportul dintre energia de activare în regim difuziv şi energia de activare în regim chimic rezultă un grad de ramificare pentru cei doi catalizatori de 2,4, respectiv 2,2, ceea ce corespunde unei structuri macromicroporoase.

GIORGINI, M., MARCONI, P. F., MORELLI, F. şi TARTARELLI, R., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 6, iun. 1978, p. 498—500.

**Sisteme $MoO_3$—$WO_3$—NiO pe $Al_2O_3$. Proprietăţi fizico-chimice şi catalitice.** Catalizatorii pe bază de $MoO_3$, $WO_3$, CoO, mult utilizaţi în procesele de ra-

finare a fracţiunilor petroliere, sînt sisteme eterogene la care interesează caracterizarea suficient de detaliată a structurii superficiale în vederea identificării fazelor catalitice active. Studiul efectuat de autorii articolului reprezintă rezultate preliminare privind caracteristicile fizico-chimice şi catalitice ale speciilor de molibden (VI) şi wolfram (VI) pe suport de γ-alumină şi modificările suferite de sistemele $MoO_3/\gamma\text{-}Al_4O_3$ şi $WO_3/\gamma Al_2O_3$ la adăugare de NiO. Încercările experimentale au cuprins: determinarea cantitativă a molibdenului (VI) şi wolframului (VI) chimiosorbiţi pe γ-alumină; caracterizarea spectroscopică a speciilor chimiosorbite; măsurarea pe care calorimetrică a adsorbţiei *n*-butilaminei pe sistemele de oxizi consideraţi; studiul conversiei ciclohexenei şi tiofenului, ca reacţii model, şi a efectului sulfurării asupra proprietăţilor catalitice ale sistemelor $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $WO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, NiO—$MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$, NiO—$WO_3/\gamma$—$Al_2O_3$. Pe baza rezultatelor obţinute se conclude că încorporarea γ-aluminei în molibden (VI) şi wolfram (VI) cauzează o accentuare a aciditătii superficiale, pe cînd nichelul (II) cauzează o neutralizare parţială a centrelor acide. La conversia ciclohexenei, catalizatorii manifestă o slabă activitate izomerizantă. Sulfurarea modifică sensibil activitatea catalitică şi într-o măsură, şi selectivitate. Efectul promotor al nichelului se observă în special la hidrodesulfurarea tiofenului.

IANNIBELLO, A., MARENGO, S., VILLA, P. şi TRIFIRO, F., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 6, iun. 1978, p. 495—497.

**Conversia catalitică a etanului cu hidrogen sulfurat pe catalizatori bazaţi pe molibden şi wolfram. I.** Studiul a fost conceput cu intenţia de a se obţine referiri cu privire la activitatea catalitică în cazul folosirii unor catalizatori de molibden şi wolfram sulfuraţi, folosiţi la reacţia dintre etan şi hidrogen sulfurat. Reacţia a fost efectuată la 560°C şi presiune normală, catalizatorii fiind coprecipitaţi cu silicagel şi avînd o matrice diamagnetică de oxid de molibden şi ca promotori oxizi de crom, mangan, fier, cobalt, nichel, cupru, aluminiu, siliciu, fosfor, respectiv o matrice diamagnetică de oxid de wolfram şi ca promotori: oxizi de cobalt, cupru, siliciu, fosfor. Din analize de cromatografie de gaze, efectuate cu un aparat Carlo Erba, rezultă că produsele reacţiei sînt: hidrogen, etilenă, metan, sulfură de carbon şi unii compuşi organici cu sulf (etilmercaptan, dietilsulfură şi tiofen, în cantităţi neglijabile). Se conclude că activităţile catalizatorilor care conţin ioni de metale tranziţionale drept promotori pot fi corelate printr-o relaţie obişnuită de tip „volcano" de modificarea entalpiei:

$$\Delta H_E^0 = \frac{1}{n}\left[\Delta H_{f_{\text{sulfură}}} - \Delta H_{f_{\text{oxid}}}\right]$$

reacţiei endoterme:

$$MeO + S(c) \longrightarrow MeS + 1/2\ O_2 + \Delta H_E^0$$

Dacă catalizatorii conţin ioni de promotori care nu au aceeaşi afinitate pentru sulf ca molibdenul şi wolframul, activitatea catalitică poate fi explicată printr-un efect CFSE (energie de stabilizare a cîmpului cristalin corelată la populaţia de electroni în stratul *d*; se sugerează un mecanism unde etapă determinantă de viteză are loc pe molibden sau wolfram. Se constată că la catalizatorii de wolfram, activitatea este mai mică decît la cei corespunzători de molibden.

ALBANESI, G. şi COSTA, M., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 6, iun. 1978, p. 487—494.

**Conţinutul de carbon al catalizatorului de platină regenerat şi proprietăţile sale de chimiosorbţie a $H_2$-lui.** Otrăvind un catalizator obţinut din pulbere de platină metalică tratată termic (sinterizată), prin cracarea ciclohexenei marcate cu $^{14}C$, autorii au făcut următoarele constatări în legătură cu depozitele de carbon şi cu influenţa acestora asupra chimiosorbţiei (termodesorbţiei) $H_2$-lui: 1. În condiţiile obişnuite de regenerare (menţinerea catalizatorului la 500°C, timp de 1—2 ore) produsele de cracare nu pot fi îndepărtaţi în întregime de pe catalizator; 2. pe catalizatorul conţinînd depozite de carbon are loc nu numai o creştere a cantităţii de hidrogen chimiosorbite, în comparaţie cu catalizatorul curat, dar se modifică şi caracterul curbei de termodesorbţie, în sensul apariţiei unor noi vîrfuri de desorbţie şi al deplasării spre temperaturi mai ridicate a vîrfului existent şi în cazul catalizatorului iniţial.

MÓGER, D., BESENYEI, G. şi NAGY, F., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 6, iun. 1978, p. 253—256.

**Efectul alierii asupra energiei libere în exces superficiale a catalizatorilor din metale nobile.** Studiile preliminare ale autorilor au arătat că energia liberă în exces, superficială, a catalizatorilor de platină, paladiu, rodiu, ruteniu şi iridiu depinde în primul rînd de natura catalizatorului, dar variază şi cu metoda de preparare. Prezenta lucrare se referă la cercetarea modului în care energia liberă în exces, superficială, a catalizatorilor de paladiu şi platină variază prin aliere. Efectul alierii a fost studiat pe sistemele Pd—Ir şi Pt—Au. Extinzînd cercetările pe măsurători ale conţinutului de hidrogen, ale ariei şi activităţii superficiale, autorii au constatat că energia liberă în exces, superficială, rămîne în esenţă neschimbată între limitele erorilor experimentale atunci cînd componentele aliajului formează o soluţie omogenă şi au proprietăţi fizico-chimice similare (adică parametrii de reţea) care permit ca atomii metalului de aliere să înlocuiască cu uşurinţă pe cei ai metalului gazdă în nodurile reţelei. Modificări sesizabile ale energiei libere în exces la aliere se produc numai atunci cînd apar faze noi (Pt cu un conţinut de Au de 10—15% atomice).

MALLÁT, T., POLYÁNSZKY, É. şi PETRÓ, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **96**, nr. 3, 1978, p. 245—258.

**Activitatea catalizatorilor cu structură poroasă diferenţiată în procesul de hidrodesulfurare a fracţiunilor petroliere uleioase.** S-a cercetat activitatea catalizatorilor pe bază de nichel-molibden, depuşi pe un suport de γ-alumină, avînd o structură diferenţiată din punctul de vedere al porozităţii, în procesul de hidrodesulfurare a fracţiilor petroliere uleioase. Cercetările s-au efectuat într-o aparatură de laborator, cu funcţionarea continuă, la o presiune de 5MPa şi la temperatura de 623—703°K. S-a constatat că activitatea optimă o au catalizatorii cu diametrul mediu al porilor de circa 100 Å. Pentru desulfurarea fracţiilor mai grele, sînt indicaţi catalizatorii cu diametre şi mai mari ale porilor.

JANIAK, S., MAZUR, K., WRZYSZCZ, J. şi JHNATOWICZ, M., Przem. Chem., **57**, nr. 7, iul. 1978, p. 343—345.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Procese de transport în membrane pentru osmoza inversă.** Există diferite modele care descriu procese de transport în membrane ale solventului şi ale substanţei dizolvate. În articol sînt descrise, cu ajutorul unui model de ecuaţii, procese de transport ale electroliţilor şi ale unor solvenţi organici polari prin membrane folosite la osmoza inversă. Discuţiile se referă atît la comportarea unor electroliţi puri cît şi la comportarea unor amestecuri de electroliţi; la discutarea comportării compuşilor organici, discuţiile se referă atît la compuşi nedisociaţi, cît şi la acizi organici parţial disociaţi. În final se arată influenţa structurii polimerului membranei asupra transportului substanţei dizolvate în lumina interacţiunii dintre substanţa dizolvate, solvent şi suprafaţa membranei, care determină pragul de energie ce trebuie învins de substanţa dizolvată în timpul transportului prin membrană. Cu ajutorul metodei propuse se poate prevedea în prealabil capacitatea de reţinere a diferitelor substanţe dizolvate prin diverse materiale de membrane.

MATSUURA, T., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 8, aug. 1978, p. 565—573.

**Intensificarea transferului de masă în reactoare cu bule de gaz.** Intensificarea transferului de masă în reactoarele cu bule de gaz se poate realiza fie prin schimbarea geometriei elementelor existente care asigură distribuţia gazului, fie prin crearea unor noi tipuri de dispozitive de distribuţie. Pe bază experimentală, se discută caracteristicile unor tipuri de dispozitive de distribuţie a gazului în reactoare, precum şi influenţa agitării mecanice suplimentare asupra valorii coeficientului volumetric de transfer de masă.
Se prezintă unele rezultate experimentale obţinute pe baza modificărilor propuse.
KÄSTÁNEK, F., KRATOCHVIL J., ZAHRADNIK, J., RYLEK, M. şi CERMÁK, J., Chem. Prům., **28**, nr. 7, iul. 1978, p. 329—334.

**Reacţii în coloane de distilare.** Coloanele de reacţii ocupă o poziţie specială printre reactoarele folosite în industria chimică. La efectuarea directă a unei reacţii şi a unei separări, în acelaşi timp, se produc interacţiuni deosebit de intense între reacţie şi procesul de separare. Datorită proprietăţilor specifice ale coloanelor de reacţii, acestea prezintă deseori avantaje economice. În articol sînt descrise metodele de calculare a unor coloane de reacţie. Se indică un model matematic pentru coloane de reacţie cu funcţionare continuă, metoda de rezolvare pentru ecuaţii model ale modelului continuu, modelul matematic pentru coloane de reacţie cu funcţionare discontinuă. Proprietăţile caracteristice ale coloanelor de reacţie sînt discutate pe baza unor exemple ilustrative: reacţie rapidă cu poziţie nefavorabilă de echilibru, coloană de esterificare cu funcţionare continuă, coloană de saponificare cu întoarcerea comportării la fierbere. În final se dau indicaţii cu privire la comportarea la reglare a coloanelor de reacţie. Se arată că problemele de reglare pot fi rezolvate prin controlul profilului sau prin detectoare dinamice.
KÀIBEL, G., MAYER, H.-H. şi SEID, B., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 8, aug. 1978, p. 586—592.

**Modelarea adsorbitoarelor cu pat fix izotermice.** Pentru dimensionarea şi optimizarea unui adsorbitor este necesar un model matematic care poate să cuprindă mecanismele relative de adsorbţie şi de transport. La echilibrul dintre substanţa adsorbită şi adsorbant, numărul moleculelor desorbite în unitate de timp este egal cu numărul celor adsorbite. Viteza efectivă de adsorbţie pe materiale poroase este determinată în esenţă de viteza de adsorbţie propriu-zisă cuplată cu transportul de materie de la substanţa ce trebuie adsorbită şi difuziunea la suprafaţă în particule. Transportul de materie în sistemul poros al materialului adsorbant se poate desfăşura după diverse mecanisme, care sînt discutate în articol. Pentru cazuri importante în industrie sînt stabilite modele pentru adsorbitoare cu pat fix izotermice, cum sînt modelele pentru adsorbţie ca etapă determinantă de viteză, modelele pentru particule cu repartiţie monodispersă a porilor şi parametrii de transport care depind de gradul de ocupare, modelele pentru particule cu repartiţie monodispersă a porilor şi parametrii de transport care nu depind de gradul de acoperire, modelele pentru particule cu repartiţie bidispersă a porilor şi parametrii de transport care nu depind de gradul de ocupare.
RICHTER, E., KNOBLAUCH, K. şi JÜNTGEN, H., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 8, aug. 1978, p. 600—611.

**Convertizorul LD ca reactor chimic pentru sisteme trifazice cu segregare parţială. II. Cinetica afinării în emulsie în regim variat.** În lucrări anterioare, autorii au arătat că fenomenologia complexă într-un convertizor LD este controlată de caracteristicele fluodinamice ale emulsiei trifazice (zgură-metal-atmosferă) care se formează în convertizor în timpul insuflării şi că reacţiile de afinare s-ar produce în emulsie ca într-un reactor chimic polifazic cu segregare parţială. În lucrarea prezentă, analiza fizico-chimică a procesului a fost extinsă la cazul condiţiilor fluodinamice nestaţionare ale sistemului, incluzînd astfel şi perioadele de formare a emulsiei trifazice zgură-metal-atmosferă. Se caută să se rezolve şi problema simulării a funcţionării convertizorului industrial în perioada de insuflare de oxigen. Se arată că cinetica de afinare depinde atît de parametrii care caracterizează regimul fluodinamic cît şi de istoria fluodinamică a convertizorului. Acest din urmă aspect nu poate fi prevăzut decît în mod grosolan. Deşi drumul care trebuie parcurs pentru a se ajunge la o corelaţie suficient de exactă între parametrii fluodinamici instantanei în funcţie de condiţiile de lucru şi între valorile actuale ale parametrilor chimico-fizici este încă lung şi anevoios, instrumentele fizico-matematice puse la punct de autori permit stabilirea gradului de viteză a afinării atunci cînd sînt date condiţiile fluodinamice.
COSTA, P., MAGA, L. şi CANEPA, B., Ing. Chim. Ital., **14**, mai-iun. 1978, p. 45—52.

**Formarea de granule din soluţii, în strat fluidizat cu gaze.** Pentru recuperarea conţinutului de substanţe uscate al soluţiilor se aplică în general tehnologii formate din mai multe operaţii. Procedeul prezentat în articol se pretează la înlocuirea tehnologiilor compuse din mai multe operaţii. Cu ajutorul acestui procedeu, conţinutul de substanţe uscate al soluţiilor (respectiv suspensiilor) se poate recupera într-o instalaţie de fluidizare cu funcţionare continuă, într-o singură treaptă, sub formă de particule cu distribuţia granulometrică corespunzătoare cerinţelor. Autorii prezintă procesul formării de granule din soluţii, în strat fluidizat cu gaze, precum şi informaţiile legate de stabilirea stării staţionare; indică parametrii variabili independent, cu ajutorul cărora se pot influenţa caracteristicile fizice ale granulelor obţinute; prezintă tipurile de instalaţii indicate pentru realizarea procedeului. Se trec în revistă utilizările industriale ale procedeului, economicitatea lui şi se dau indicaţii cu privire la situaţia în R.P.U. a cercetărilor efectuate în acest domeniu.
DENES, B. şi ORMÓS, Z., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 7, iul. 1978, p. 347—354.

**Controlul procesului din producţie cu ajutorul unor instrumente înregistratoare (IPC).** Menţinerea calităţii în producţie este în mare măsură condiţionată de standardizarea şi controlul procesului de fabricaţie. Pentru ca o procedură standard să fie reprodusă şi controlată este însă necesar să se racordeze şi evalueze un număr considerabil de date. În articol se arată că în industria farmaceutică, cerinţele mereu crescînde, mai ales în privinţa calităţii produselor, sînt legate de metode de control continue şi rapide. În acest sens, controlul procesului din producţie cu ajutorul unor instrumente înregistratoare (IPC) oferă apreciabile avantaje faţă de controlul vizual, fiind obiectiv şi reproductibil; învinge deficienţele umane; permite posibilitatea unui control automat sau semiautomat al procesului; poate fi mai greu falsificat. Pe exemplul procesului de producţie la Hoffmann-La Roche din Elveţia se arată că controlul producţiei unor medicamente în formă solidă poate fi efectuat cu ajutorul unor instrumente de măsurare înregistratoare fie prin măsurarea parametrilor de producţie fie prin cercetarea unor probe in producţie. Datele furnizate de instrumente completează protocolurile scrise de mînă. Este analizată aplicarea acestui mod de control la diferite secţii şi etape ale procesului.
FLESCH, C. J., Pharm. Ind., **40**, nr. 7, iul. 1978, 757—763.

## COROZIUNE

**Aprecierea comportării anticorozive a peliculelor de lacuri şi a acoperirilor. II. Permeabilitatea pentru apă şi oxigen drept criterii pentru aprecierea comportării la coroziune.** Întrucît o suprafaţă de oţel acoperită poate coroda sensibil de repede numai atunci cînd apa şi oxigenul pot străbate repede stratul protector, înseamnă că viteza cu care aceste substanţe străbat un strat trebuie să fie în strînsă legătură cu comportarea lui anticorosivă. În general, permeabilitatea pentru apă prin pelicule de lacuri şi acoperiri de vopsele este apreciabil mai mare decît necesarul la coro-

ziunea unor table de oţel neacoperite, în domeniul normal de viteze de coroziune. În schimb, permeabilitatea pentru oxigen se găseşte în ordinul de mărime a necesarului şi ca atare trebuie considerată determinantă de viteză pentru formarea ruginii. Se arată în ce măsură permeabilitatea pentru oxigen este influenţată de: grosimea stratului protejant, diferenţa de presiune, pigmentare, umiditate şi temperatură.

FUNKE, W., MACHUNSCKY, E. şi HANDLOSER, G., Farbe Lack, **84**, nr. 7, iul. 1978, p. 493—497.

**Despre comportarea la coroziunea prin apa de mare a straturilor protectoare de zinc galvanizate.** Pentru studiul comportării la coroziunea prin apa de mare în curgere, au fost făcute experienţe pe plăci de oţel zincate cu diametrul de 135 mm, efectuînd 1435 rot/min. Zincările s-au făcut în topituri de Zn fără Al, respectiv conţinînd circa 0,015% Al. Tratamentul de galvanizare s-a făcut într-un cuptor de laborator, timp de cîte 10 minute, la 500 şi 550°C, în cazul probelor zincate fără adaos de Al, respectiv la 500, 550 şi 600°C, în cazul celor zincate cu adaos de Al. În afară de aceasta, au fost întreprinse experienţe de imersări de durată în Marea Nordului, pe plăci de tablă cu dimensiunile de 150×100×3 mm, dintre care unele au fost tratate suplimentar, după zincare, timp de 10 min, la 500°C. Evaluarea rezultatelor s-a făcut prin metode de statistică matematică. Concluziile au fost următoarele: 1. Numai o modificare completă a structurii stratului de zinc, cu formarea fazei $\delta_1$ pe suprafaţă, îmbunătăţeşte apreciabil comportarea la coroziune. Modificarea de structură poate fi urmărită prin măsurători de potenţial. 2. Straturile zincate incomplet galvanizate nu se deosebesc statistic de cele netratate termic. 3. Spre deosebire de datele din literatură, tratamentul termic de 10 min la 500°C nu este suficient. În cazul Zn fără Al, era necesară o calcinare la 550°C, iar în cel al Zn cu 0,015% Al una la 600°C, timp de 10 min, în vederea realizării unei modificări structurale complete. De aceea, galvanizarea trebuie să fie însoţită neapărat de un control al structurii prin măsurători de potenţial. 4. În condiţiile unei producţii de masă, tratamentul termic suplimentar pare să fie avantajos numai la o zincare în proces continuu, căci galvanizarea pieselor individuale nu permite respectarea limitelor de toleranţă relativ restrînse.

BÖHM, D. şi WILLERT, H., Korrosion, **9**, nr. 4, 1978, p. 194—209.

**Coroziune de contact la o sobă de burete de viscoză.** La o sobă de burete de viscoză (sobă de coagulare), mantaua din oţe lanticorosiv şi antiacid cu marca XBCrNiTi 18,10 (grosimea 6 mm) a fost îmbinată cu un fund bombat din oţel slab aliat cu marca 18Mn6 (grosimea 16 mm) prin sudură austenitică (material de adaus la sudură: X10CrNiMoNb19.13.2). În urma acţiunii timp de circa 4 ani a unui electrolit fierbinte, slab acid, conţinînd aer la maximum 130°C, 200—6400 mg/l $Na_2SO_4$, 40—200 mg/l $H_2S$, $p$H = 4,2—5,8), care se prelingea în mod continuu într-o anumită zonă a sobei de burete, s-a format un şanţ de forma unui rost ascuţit, cu adîncimea maximă de 10 mm şi lăţimea de circa 15—20 mm, chiar sub cusătura sudată circulară, austenitică, datorită coroziunii. În această regiune, condiţiile erau de aşa natură, încît au dus la formarea unui element macroscopic, oţelul pasiv anticorodiv şi antiacid funcţionînd ca suprafaţă de captare a oxigenului. Pe baza acestui caz se arată că porţiunile anodice şi catodice la o coroziune de contact nu trebuie deloc să fie identice cu raportul pur geometric dintre suprafeţe, de exemplu dintre cele de metal pasiv/oţel nealiat.

FRÖMBERG, M., Korrosion, **9**, nr. 4, 1978, p. 185—193.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Despre existenţa unor forme cristaline ale iodurilor inferioare de bismut.** S-a cercetat sistemul Bi-$BiI_3$ prin metodele analizei roëntgenografice şi termodiferenţiale. În sistem au fost identificate două noi faze cristaline, $Bi_{10}I_3$ şi BiI, care se topesc incongruent la temperatura de 295 şi, corespunzător, 318°C. Compusul $Bi_{10}I_3$ formează un eutectic cu bismutul metalic, la temperatura de 265°C. În domeniul compoziţiilor cu 2,5—50% molare $BiI_3$ la temperaturi de peste 342°C, se remarcă o stratificare a fazei lichide.

KURJUPOVA, T. A., TRIFONOV, V. A., POPOVCHIN, B. A. şi NOVOSELOVA, A. V. J. Neorg. Him., **23**, nr. 7, iul. 1978, p. 1741—1743.

**Sinteza unor fluoruri de carbon nestoichiometrice.** S-a cercetat procesul de fluorurare a grafitului de înaltă puritate cu un amestec gazos de fluor şi azot, la temperaturi cuprinse între 400 şi 610°C, la presiune atmosferică. Au fost sintetizate formele galbenă şi albă ale polifluorurii de carbon, cu un conţinut corespunzător, de 66,4—67% grav. F. S-a stabilit, că în atmosferă de azot, la temperatura de 530°C, forma albă de polifluorură de carbon trece în forma neagră. Prin metode derivatogravimetrice s-a determinat că forma galbenă este stabilă pînă la 500, iar cea neagră pînă la 300°C.

VLASOV, S. V. şi KUZNEŢOV, A. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Materiali, **14**, nr. 7, iul. 1978, p. 1308—1310.

**Utilizarea acidului fumaric pentru separarea lantanidelor de unii cationi bivalenţi.** A fost pusă la punct o nouă tehnologie de separare a lantanidelor de cationii: $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, cu ajutorul acidului fumaric, $C_2H_2(COOH)_2$. Drept reactiv de precipitare s-a folosit o soluţie de fumarat de amoniu, care permite separarea lantanidelor sub forma unor precipitate cristaline greu solubile, ionii metalelor bivalente rămînînd în soluţie. Printr-o singură precipitare cu fumarat de amoniu, se obţine un concentrat de lantanide cu un conţinut sub 0,01% cationi bivalenţi. Un avantaj important al metodei constă în posibilitatea regenerării acidului fumaric, cu un randament de circa 95%.

BRZYSKA, W., BIGOS, W. şi HUBICKI, W., Przem. Chem., **57**, nr. 7, iul. 1978, p. 363—364.

## SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

**Fabricarea industrială a siliciului pur.** Ca element structural semiconductor, siliciul reprezintă o formaţie subţire, aderentă la suprafeţe, cu geometrie şi structură superficială bine definite, alcătuită dintr-un monocristal cît se poate de perfect, cu compoziţie chimică definită şi de puritate înaintată, în domeniul ppb. S-a apreciat că „pe scară industrială" siliciul cu puritate înaintată a fost prelucrat în ţările din vest în cantitate de circa 1200 t, din care circa 800 t monocristale. Din circa 800 t monocristale se pot confecţiona circa 65 milioane de discuri. Siliciul de înaltă puritate se obţine din triclorsilan, preparat la rîndul lui din siliciu brut, de 96% puritate, şi acid clorhidric gazos. După purificare prin distilare, triclorsilanul este descompus pe cale reducătoare cu hidrogen. Pentru dirijarea procesului în vederea realizării unei calităţi reproductibile şi randamente optime este utilă stabilirea parametrilor cu ajutorul unui calculator. Etapa următoare, anume fabricarea monocristalelor de siliciu, poate fi efectuată fie prin metoda tragerii în creuzet fie prin metoda tragerii zonale. Monocristalele astfel obţinute sînt apoi tăiate în discuri cu ajutorul unor ferestraie cu diamant. Discurile sînt în final supuse unor procese de polisare, epitaxie etc. funcţie de scopul pentru care sînt folosite.

SILBERNAGEL, H., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 8, aug. 1978, p. 611—617.

**Obţinerea şi cercetarea proprietăţilor electrice şi fizice ale antimoniurii de galiu aliate complex, compensate.** S-au obţinut probe de GaSb aliate complex cu Te şi Zn, precum şi probe de GaSb, aliate cu Te şi Mn, conţinutul impurităţilor de aliere fiind cuprins între 0,001 pînă la 1% molare. S-a stabilit posibilitatea creşterii concentraţiei limită a electronilor în probele de GaSb aliate complex pînă la $6.10^{19}$ $cm^{-3}$. În probele compensate de GaSb se ob-

servă o scădere anormal de pronunţată a mobilităţii de tip Hall a purtătorilor de sarcini, care nu poate fi explicată prin teoria dispersării purtătorilor de sarcini în semiconductori. Se poate presupune că fenomenul se datoreşte dispersării purtătorilor de sarcini pe neomogenităţile potenţiale.

SAFARALIEV, G. I., Izv., Akad. Nauk S.S.S.R, Neorg., Materiali, **14**, nr. 7, iulie 1978, p. 1227—1230.

**Obţinerea monocristalelor şi studiul soluţiilor solide de $Ga_xIn_{1-x}P$.** S-au pus la punct condiţiile de obţinere a monocristalelor din soluţii solide In—P—GaP, din fază gazoasă, folosind transportori de iod şi de monoiodură de indiu. Monocristalele s-au obţinut în fiole de cuarţ, vidate pînă la $10^{-4}$—$10^{-5}$ torr, în care se introducea un amestec omogenizat, pulverulent, de InGa şi GaP. În zona de reacţie s-a menţinut o temperatură de 900—950°C, iar în zona de cristalizare o temperatură de 850—940°C. S-au determinat caracteristicile monocristalelor obţinute de $Ga_xIn_{1-x}P$ şi valorile lăţimii zonei interzise ale acestora.

BODNAR, I. V., MAKOVEŢKAIA, L. A. şi SMIRNOVA, G. F., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 8, aug. 1978, p. 1370—1373.

**Creşterea cristalelor filiforme de CdSe în atmosferă de hidrogen.** Cristalele filiforme de CdSe au fost obţinute folosind mecanismul de creşterea în sistemul vapori — lichid — cristal, la temperaturi de 530—750°C, prin condensarea vaporilor de CdSe, în atmosferă de hidrogen, pe suprafaţa interioară a unui tub de cuarţ. Lungimea medie a monocristalelor de CdSe, după o oră de creştere, era de 0,8—1 cm, uneori pînă la 2 cm. Cele mai lungi monocristale s-au obţinut la temperatura de 690°C. Au fost determinate caracteristicile cristalografice ale monocristalelor filiforme de CdSe.

HUBREANSKI, I. P. şi NIKOLAEVA, E. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 8, aug. 1973, p. 1406—1407.

**Obţinerea soluţiilor de tipul „Photorezist", sensibile la radiaţia ultravioletă, pentru microelectronică.** Se prezintă metodele de obţinere şi criteriile de apreciere ale soluţiilor sensibile la U.V., de tipul comercial„ Photorezist", utilizate din ce în ce mai larg în construcţia de aparate microelectronice. Se descriu principalele grupe de substanţe lichide de tipul celor sensibile la U.V. şi de asemenea, tipurile cele mai cunoscute de produse comerciale. Se face o estimare asupra direcţiilor de perspectivă în domeniul producerii şi aplicării acestei noi categorii de substanţe pentru electronică.

JOZWIK, B., Chemik (R.P.P.), **31**, nr. 8, aug. 1978, p. 256—258.

## INDUSTRIA ANORGANICĂ

**Dezvoltări la procedee care economisesc materii prime şi energie la produsele de bază din industria anorganică a fosforului.** Economiile de materii prime şi de energie au avut o însemnătate deosebită la fabricarea unor produse anorganice de bază, chiar înaintea crizei de petrol şi scumpirea energiei şi a materiilor prime. Schimbarea situaţiei economice a condus la modificări importante la procesele tehnologice. În articol se analizează în această lumină modificările de structură intervenite în chimia anorganică a fosforului. Astfel se arată că la fabricarea acizilor fosforici pe cale umedă, prin etapa intermediară de semihidratul sulfatului de calciu, dacă se modifică procesul de recristalizare, se obţin direct acizii fosforici bruţi la o concentraţie mai ridicată, ceea ce reprezintă o apreciabilă economie de abur pentru concentrare. Căldura de neutralizare poate fi utilizată pentru evaporarea apei, de exemplu în procesul de fabricare a polifosfatului de amoniu din acid fosforic brut şi amoniac. În legătură cu această problemă sînt arătate şi modificările structurale la baza de materii prime în cazul acidului polifosforic şi a altor produse cu fosfor. Purificarea acidului fosforic fabricat pe cale umedă poate fi realizată printr-o metodă prin precipitare ca şi prin metode moderne bazate pe extracţie. Ca exemplificare este descris un procedeu de purificare prin extracţie a acidului fosforic folosind alcoolul amilic drept solvent. Sînt indicate unităţile de producţie pentru purificarea prin extracţie a acizilor fosforici fabricaţi pe cale umedă în diferite ţări.

HARNISCH, H., EHLERS, K.-P. şi SCHROEDTER, K., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 8, aug. 1978, p. 593—599.

**Posibilitatea înlocuirii gipsului natural prin fosfogips.** Pe baza datelor privind dezvoltarea industriei gipsului în R.P. Polonia şi în lume, se analizează problemele legate de utilizarea fosfogipsului în tehnologia materialelor de construcţie. Se prezintă schemele tehnologice de obţinere a ipsosului utilizat în construcţii din gips natural şi din fosfogips şi unele date economice comparative. Din analiză economică rezultă că producţia ipsosului pentru construcţii din fosfogips este mai avantajoasă decît tehnologia bazată pe prelucrarea zăcămintelor de gips natural.

KOCIERZ, S. şi DEMBINSKA, E., Chemik (R.P.P.), **31**, nr. 7, iul. 1978, p. 222—225.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Clorohidroxilarea izoprenului pînă la diclormetilbutandioli.** S-a stabilit că procesul de clorohidroxilare al izoprenului poate fi condus în mod asemănător procesului de clorohidroxilare a monoolefinelor şi butadienei. Concentraţia optimă a ionilor de $H^+$ este de 0,4 val/dm³, iar raportul optim între izopren şi clor este de 1,2:1. Viteza optimă de introducere a clorului este de 16 dm³/dm.h, la temperatura de 60°C. În aceste condiţii, iau parte la reacţie ambele legături duble ale izoprenului, iar produsul principal al reacţiei îl constituie 2,4-diclor-metilbutandiol-(1,3), care se formează cu un randament de circa 30%.

ZALINSKA-GAWRONSKA, J., MYSZKOWSKI, J. şi ZIELINSKI, A., Przem. Chem., **57**, nr. 8, aug. 1978, p. 400—402.

**Influenţa determinantă de structură a divinilbenzenului asupra caracteristicilor răşinilor schimbătoare de ioni obţinute prin polimerizare.** Pe baza faptului că reactivitatea izomerilor divinilbenzenului la copolimerizarea cu stiren duce la copolimeri cu structura neuniformă, se arată că aceste neomogenităţi, care pot fi detectate în copolimeri prin măsurarea umflării, determină în mod esenţial caracteristicile cationiţilor obţinuţi din ei. Prin continuarea măsurătorilor de umflare, în paralel cu consideraţiile teoretice privind sistemele ternare şi cuaternare de copolimerizare, se demonstrează că influenţa favorabilă asupra omogenităţii şi calităţii exercitată de un alt monomer poate fi explicată în primul rînd prin efectul pozitiv al parametrilor de copolimerizare. Această teză este confirmată prin folosirea unui alt agent de reticulare, a bis-(4-vinilfenil)metanului, care provoacă la copolimerizarea cu stirenul neomogenităţi mai puţine, decît izomerii divinilbenzenului.

SCHWACHULA, G., Z. Chem. (Leipzig), **18**, nr. 7, iul. 1978, p. 242—251.

**Analiza unor reacţii din chimia organică pe baza principiului „acizi şi baze tari şi slabe" (ABTS).** Adesea, specificitatea şi eficienţa reacţiilor chimice este în mică măsură explicată. Pe baza principiului ABTS se descrie o analiză empirică a unui număr de reacţii de sinteză. Principiul menţionat a fost propus în 1963 (Pearson, R. G.) şi afirmă: „Acizii tari interacţionează puternic cu bazele tari, iar acizii slabi interacţionează puternic cu bazele slabe". Se atrage atenţia asupra faptului că aplicarea acestui principiu reprezintă totuşi o simplificare, deoarece caracterul acid (bazic) nu este singurul care determină specificitatea şi eficienţa unei reacţii. Exemplele analizate sînt: reacţii organometalice, debromurarea α-bromcetonelor, deshidratarea, reacţiile unor compuşi organosilicici şi organoselenici, reducerea prin hidruri metalice complexe.

TSE-LOK HO, J. Chem. Educ., **55**, nr. 6, iun. 1978, p. 355—360.

**Cataliza micelară în hidroliza anilidelor.** S-a arătat că viteza reacţiei de hidroliză a cîtorva anilide este catalizată de micele cationice (bromura de cetil-

rimetil-amoniu) şi inhibată de micele anionice (sulfatul de laurile sodiu). Efectul catalitic este cel mai mare pentru anilidele care conţin cele mai hidrofobe grupe R (R = $C_7H_{15}$ şi $C_6H_5$) şi este mai mic pentru acele anilide care conţin grupe mai puţin hidrofobe (R = $CH_3$). De asemenea, se observă un efect catalitic mai pronunţat în cazul compuşilor activaţi cu grupe nitro decît în cazul compuşilor activaţi de un heterociclu cu azot. Nu există fapte care să arate că hidroliza anilidelor prin cataliză micelară decurge prin intermediari dianionici.

BROXTON, T. J. ş.a., Aust. J. Chem., 31, nr. 7, iul. 1978, p. 1525—1532.

**Reducerea anhidridelor ciclice. II. Factorii care afectează regioselectivitatea atacului grupei carbonil de către hidrurile metalice.** Reducerea cu hidruri metalice ale anhidridelor ciclice substituite nesimetric duce adesea la formarea preferenţială a uneia din cele două lactone posibile. În lumina rezultatelor experimentale recente şi a teoriilor privind adiţia hidrurilor metalice la funcţii carbonilice, se discută factorii electronici şi sterici care influenţează regioselectivitatea reducerilor anhidridelor ciclice şi se prezintă o explicaţie a tendinţelor observate. Consideraţii similare se pot extinde pentru a prevedea natura produşilor lactonici principali formaţi la reducerea altor diverse anhidride ciclice nesimetrice.

KAYSER, M. M. şi MORAND, P., Can. J. Chem., 56, nr. 11, iun. 1978, p. 1524—1532.

**Descompunerea tetrametil-2-tetrazenei în condiţii acide.** S-a studiat, cu ajutorul analizei produselor şi prin studii spectroscopice r.m.n. şi r.e.s. descompunerea tetrametil-2-tetrazenei (TMT) în condiţii acide. Fotoliza în acetonitril conţinînd acid trifluoracetic duce la formarea radicalului de dimetilamoniu, care se adiţionează în mod eficace la legătura dublă olefinică. Unele produse conţineau o grupare $(CH_3)_2NCH_2$—, a cărei precursoare imediată ar putea fi specia $CH_2N(CH_3)_2^+$. Adiţia fotolitică a TMT la norbornene duce la radicali de 2-norbornil, care suferă cuplaje prin părţile exo sau endo pentru a da dimeri. Descompunerea termică în acid sulfuric în prezenţă de toluen duce la N,N-dimetiltoluidine, la N-metilfenetilamină, la benziltoluene şi la o serie întreagă de alţi produşi minori, precum şi la o mare cantitate de formiliden-metilamină. Acest din urmă compus este produsul major atunci, cînd descompunerea termică a TMT este efectuată în acid trifluoracetic în prezenţă de toluen sau anisol; produsele de aminare a substanţelor aromatice sînt în cantităţi mici şi conţin exclusiv izomerii *orto* şi *para*. Cînd TMT se dizolvă în aceşti solvenţi, prezintă un semnal de r e s. corespunzător unităţii $TMT^+$ (radicalul cationic de tetrazenă) care nu reacţionează cu ciclohexenă. În acidul sulfuric concentrat, TMT se descompune în mai puţin de 15 minute, dînd formiliden-metilamina şi dimetilamina, după cum reiese din spectrul de r.m.n. În acidul trifluoracetic, semnalul r.e.s. al radicalului cationic tetrametilhidrazină ($TMH^+$) poate fi observat atunci, cînd se iradiază soluţia de TMT; nu s-a putut detecta nici un semnal corespunzător radicalului de dimetilamoniu. Relaţia existentă între natura produşilor observaţi şi formarea $TMT^+$. şi a $TMH^+$. este încă neclară.

MADGZINSKI, L. J., PILLAY, K. S., RICHARD, H. şi CHOW, Y. L., Can. J. Chem., 56, nr. 12, 15 iun. 1978, p. 1657—1667.

**Posibilităţi de utilizare ale aldehidei izooleice.** Aldehida izooleică, care rezultă ca produs secundar din majoritatea proceselor de formilare a propinei, a constituit, pînă nu de mult, un deşeu care limita dezvoltarea oxosintezei. În ultimii ani, aldehida izooleică a devenit o materie primă valoroasă pentru obţinerea unei serii de produse utilizate în agricultură şi industrie, cum sînt: conservanţi pentru cereale, furaje şi produse alimentare, îngrăşăminte cu acţiune prelungită, aminoacizi, produse pentru protecţia plantelor, compuşi metacrilici, plastifianţi, solvenţi, substanţe aromatice ş.a. Pe baza datelor din literatură se prezintă procedeele aplicate pentru oxidarea aldehidei izooleice pînă la acid izooleic, acid perizooleic, acetonă şi izopropanol, precum şi acetonă.

NOWAKOWSKI, L., KALEDKOWSKI, M. şi PAJDA, E., Chemik (R.P.P.). 31, nr. 8, aug. 1978, p. 250—252.

**Prepararea şi caracterizarea N-oxidului hexametilentetraaminei şi unii aducţi acizi.** Prin tratarea hexametilentetraaminei cu soluţie de $H_2O_2$ (30% în apă), în mediu neutru sau slab acid, la temperatura camerei, s-a format şi s-a izolat N-oxidul hexametilentetraaminei, $(CH_2)_6N_4O$. Pe lîngă acesta, din mediul de reacţie s-au putut izola alţi doi aducţi cristalizaţi: $(CH_2)_6N_4O \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ şi $(CH_2)_6N_4O \cdot HCOOH$. Primul aduct s-a obţinut pornind de la un raport molar între reactanţi de 1:2 şi la temperatura de 10°C, iar al doilea aduct, cu acid formic, prin încălzirea amestecului de reacţie la peste 30°C. Produsele obţinute s-au analizat prin r.m.n. şi raze X. S-au obţinut şi alţi aducţi similari celui cu acid formic, prin adăugarea acidului corespunzător la o soluţie de N-oxid în etanol.

YIN-SHING LAM şi MAK, T. C. W., Aust. J. Chem., 31, nr. 6, iun. 1978, p. 1249—1253.

**Efecte de substituent şi de solvent în reacţia dintre 2,6,-di-*terţ*-butil-α-(3,5-di-*terţ*-butil-*o*-oxociclohexa 2,5-dien-1-iliden)-*p*-toliloxil (galvinoxil) şi fenoli.** S-au determinat constantele de viteză şi parametri de activare pentru reacţia dintre galvinoxil cu diferiţi fenoli substituiţi, în soluţie de $CCl_4$ şi în amestecuri binare de ciclohexan cu dioxan. Valorile constantelor de viteză s-au corelat cu valorile constantei Hammett în cazul fenolilor substituiţi. Interpretarea rezultatelor se face considerînd contribuţia polară a substituenţilor la stabilizarea stărilor de tranziţie. În amestecul de solvenţi, datele cinetice se corelează cu alte rezultate existente în lucrări anterioare.

NISHIMURA, N. ş.a., Aust. J. Chem., 31, nr. 6, iun. 1978, p. 1201—1208.

**Cationul benzo [3, 4] ciclobuta [1, 2]-cicloheptil. Un ion cicloheptatrienil (tropiliu) analog bifenilenului.** Cationul menţionat în titlu a fost preparat prin extracţia unui ion hidrură din 6H-benzo [3, 4]-ciclobuta-[1, 2] cicloheptenă („homobifenilen"). Această hidrocarbură s-a obţinut printr-o succesiune de reacţii de bromurare şi dehidrobromurare din 5, 6, 7, 8, 9, 9a-hexahidro-4bH-benzo [3, 4]ciclobuta [1,2[ cicloheptenă. Studii prin r.m.n. au sugerat faptul conform căruia cationul menţionat este considerat ca avînd două sisteme independente de cîte şase electroni π. Captarea nucleofilică a acestui cation de ionul metoxid dă 9-metoxifluoren. Această rearanjare spre derivatul fluorenului pare a fi o reacţie generală, al cărui mecanism este discutat în detaliu.

LOMBARDO, L. şi WEGE, D., Aust. J. Chem., 31, nr.7, iul. 1978, p.1569—1584.

## MEDICAMENTE

**Stereochimia viminolului, un nou analgesic central.** Cercetarea relaţiei dintre structura moleculară şi proprietăţile biologice la un număr de derivaţi de pirol-2-il, izosteri cu 2-hidroxifenil-etanolamine a condus la descoperirea unor compuşi cu activitate analgesică centrală. Dintre aceştia, cele mai interesante proprietăţi manifestă 1-[1-(2-clorbenzil)-pirol-2-il]-2-di-sec-butilamino-etanolul, denumit viminol. În lucrare se descrie sinteza stereoizomerilor viminolului. Configuraţia acestui compus a fost stabilită prin compararea curbelor de dicroism circular cu cele ale unor analogi fenilici. Pentru unul din stereoizomeri, configuraţia a fost confirmată prin analiză cu raze X. În continuare sînt descrise proprietăţile farmacologice ale produsului. Se discută pe larg relaţia structură-activitate. Se pare că pentru efectele agonistice este necesară prezenţa configuraţiei R,R a grupelor sec-butil şi a configuraţiei S a grupei hidroxi. Configuraţiile S,S, sau R,S (S,R) ale grupelor sec-butil sînt asociate cu proprietăţile antagoniste. Sînt descrise de ase-

menea capacitatea de legare a stereoizomerilor viminolului de receptori de opiat şi influenţa lor asupra eliberării acetilcolinei în organism.
CHIARINO, D., DELLA BELLA, D., JOMMI, G. şi VENEZIANI, C., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 28 (II), nr. 9, sept. 1978, p. 1554—1560.

**Sinteza şi evaluarea activităţii antimoluscice ale unor nitrozalicilanilide.** În articol, care este continuarea unei lucrări efectuate în decursul ultimilor ani, autorul prezintă sinteza unor nitro- şi dinitrosalicilanilide cu diferiţi substituenţi la partea de amină în vederea urmăririi activităţii antimoluscice. A fost cercetată influenţa substituenţilor 3-nitro, 5-nitro şi 5,6-dinitro, influenţa unei grupe chelatizante, adiţionale, OH sau COOH în poziţia orto faţă de azotul amidic, în lumina teoriei formării unui complex; influenţa altor substituenţi la partea de amină pentru a se realiza un maxim de activitate faţă de nitrosalicilanilide; influenţa hidrogenului amidic asupra activităţii nitrosalicilanilidelor în lumina importanţei lor faţă de clorsalicilanilide.
SHOEB, H. A., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 28(II), nr. 9, sept. 1978, p. 1550—1553.

## INDUSTRIA ORGANICĂ

**Noi realizări în tehnologia oxosintezei — procedeul la presiune scăzută.** Se prezintă stadiul actual al cercetărilor efectuate în vederea găsirii unui catalizator optim pentru procesele de oxosinteză. În urma cercetării catalizatorilor utilizaţi în procesul de hidroformilare a propenei, s-a găsit drept optim un catalizator pe bază de rodiu, modificat prin tratare în trifenilfosfină. Se descrie mecanismul procesului de oxosinteză pe baza acestui catalizator. Se prezintă schema procesului industrial de oxosinteză la presiune scăzută, elaborat de firma Union Carbide Corp.
PAJDA, E. şi KWASNICKI, Z., Chemik (R.P.P.), 31, iul. 1978, p. 213—218.

## LACURI ŞI VOPSELE

**Fosfat de zinc micronizat drept pigment anticoroziv.** Fosfatul de zinc micronizat s-a impus în cele din urmă ca pigment anticoroziv. În acest sens au fost elaborate o serie de ipoteze şi teorii cu privire la inhibarea ruginii de către acest pigment. De asemenea a fost testată activitatea fosfatului de zinc micronizat ca pigment anticoroziv în legătură cu o serie de lianţi neapoşi, inclusiv clorcauciuc, răşini epoxidice, răşini alchidice semigrase, răşini alchidice modificate şi uleiuri uretanice. Încercări de control cu alte vopsele anticorozive standard au dovedit că fosfatul de zinc micronizat se comportă în majoritatea cazurilor similar miniului de plumb sau plumbatului de calciu. Arătîndu-se atît avantajele fosfatului de zinc cît şi cele ale fosfatului de zinc micronizat se ajunge la concluzia că folosirea fosfatului de zinc micronizat în locul fosfatului de zinc nemicronizat prezintă avantaje ca: o dispersare mai rapidă, o sedimentare mai lentă, un grad de alb mai mare, un necesar mai mic cantitativ, fără o mărire sensibilă a cheltuielilor de materie primă.
RASACK, G., Farbe Lack, 84, nr. 7, iul. 1978, p. 497—500.

**Stabilitatea la lumină şi intemperii a pigmenţilor de albastru de Prusia.** Cinci pigmenţi comerciali de albastru de Prusia au fost comparaţi în privinţa stabilităţii lor la lumină şi intemperii, în condiţii identice. Încercările au fost efectuate parţial cu pigmenţii ca atare, parţial cu pigmenţi amestecaţi cu bioxid de titan (pigment de rutil tratat şi stabilizat). Drept lianţi pentru lacuri au fost utilizaţi: o răşină alchidică modificată cu ulei de ricin, în combinaţie cu o răşină melaminică; o răşină acrilică reticulată cu poliizocianat alifatic; o răşină acrilică automodificată, în combinaţie cu o răşină melaminică. Cercetările au arătat că pigmenţii de albastru de Prusia pot fi folosiţi pentru obţinerea de lacuri rezistente la lumină şi intemperii de nuanţe închise de albastru şi că bioxidul de titan să fie adăugat numai în măsura în care să ridice strălucirea albastrului de Prusia; şi nu pentru a micşora intensitatea culorii pigmentului.
MÜLLER-FOKKEN, L., Farbe Lack, 84, nr. 7, iul. 1978, p. 489—492.

## AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

**Criterii pentru dezvoltarea industriei de detergenţi.** În afară de proprietăţile propriu-zise ale materiilor prime pentru detergenţi, aspectele ecologice şi cele de toxicologie umană, schimbările în comportarea consumatorilor, precum şi aspectele pur economice sînt criteriile decisive pentru dezvoltarea în industria detergenţilor. Articolul tratează comportarea consumatorilor reflectată în cifrele de producţie a agenţilor de spălare şi a produselor de curăţat, situaţia materiilor prime pentru tenside şi materialele structurale ale detergenţilor. Se trec în revistă tensidele anionice, cationice şi neionice, care intră în considerare spre a fi utilizate în detergenţi şi produse de curăţat, în conformitate cu punctele de vedere mai sus menţionate. Se dă o privire de ansamblu asupra situaţiei actuale a înlocuitorilor fosfatului.
HENNING, K., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 104, nr. 15, 21 sept. 1978, p. 407—416.

**Agenţi de umectare fluoruraţi — o clasă de produse interesante din punct de vedere ştiinţific şi tehnic (proprietăţi, sinteze, utilizări, dezvoltări recente).** După cum fluorul reprezintă „un element al posibilităţilor extreme", agenţii de umectare fluoruraţi sînt materiale cu proprietăţi foarte neobişnuite, care găsesc mereu noi domenii de utilizare înlesnite în ultimii ani prin sinteze îmbunătăţite şi astfel printr-o mai uşoară accesibilitate, precum şi prin varietatea tipurilor elaborate. Preţurile încă relativ ridicate, deşi cu tendinţă de scădere, constituie adesea nu o îngrădire reală, ci una psihologică, care explică de ce pentru soluţionarea unor probleme de suprafeţe de separare se folosesc numai concentraţii minime din asemenea materiale. De aceea, articolul de faţă urmăreşte să constituie şi un stimulent pentru găsirea unor noi utilizări ale acestor produse.
NIEDERPRÜM, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 104, nr. 15, 21 sept. 1978, p. 429—432.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea cantitativă a conţinutului de Pb şi Cu al galiului de înaltă puritate prin spectrografie de masă cu sursă de scîntei, utilizînd standard intern de Hg.** Scopul lucrării a fost elaborarea unei metode experimentale pentru a compara diferite probe de galiu de înaltă puritate şi a scoate în evidenţă modificările relative în conţinutul lor de impurităţi. Metoda de evaluare folosită se bazează pe o singură expunere şi un standard intern ales în mod corespunzător, care posedă o distribuţie izotopică propice calibrării plăcii fotografice. Standardul intern de Hg s-a dovedit a fi indicat pentru determinarea cantitativă a Pb şi Cu în Ga de 99,9997%. Cantitatea necesară de Hg adăugată sub forma unui aliaj diluat în probe este de circa 0,3—1,0 p.p.m. atomicei Avînd în vedere erorile posibile ale metodei cu sursă de ion. din scîntei, cît şi faptul că, domeniul de concentraţii este apropiat de limita de detecţie, precizia atinsă este satisfăcătoare.
KÜRTHY, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 96, nr. 3, 1978, p. 209—216.

## APE REZIDUALE. POLUARE

**Îndepărtarea uleiurilor emulsionate din apele reziduale prin procedeul electrocoagulării.** Se prezintă un procedeu electrochimic modern de purificare a apelor reziduale care conţin emulsii uleioase. Autorii au cercetat diferite tipuri de celule de electroliză, prevăzute cu electrozi metalici de forme variabile. A fost determinată eficienţa pro-

cesului electrochimic de purificare în funcţie de densitatea de curent, durata procesului, şi forma electrozilor. Rezultate optime au fost obţinute în cazul electrozilor în formă de bare, la o densitate de curent de 2000 $A/m^2$, cînd randamentul procesului de coagulare electrochimică a uleiurilor depăşeşte 99,5%.

MEJBAUM, Z. şi STASCH, J., Przem. Chem., 57, nr. 8, aug. 1978, p. 407—410.

**Aplicarea unor procedee moderne în vederea prevenirii impurificării atmosferei cu compuşi ai sulfului.** Se prezintă date statistice privind impurificarea pe plan mondial a atmosferei cu compuşi ai sulfului, în primul rînd $SO_2$, $H_2SO_4$, $H_2S$, $CS_2$. Se analizează, comparativ, procedeele de purificare aplicate în prezent. Se apreciază că drept criteriu decisiv pentru aplicarea unui anume procedeu trebuie luată în considerare eficienţa economică a acestuia. Se atrage atenţia asupra faptului că deşi tehnologiile de purificare sînt simple în principiu, aplicarea lor la scară industrială implică, uzual, folosirea unei scheme tehnologice complicate.

PASIUK-BRONIKOWSKA, W., Przem. Chem., 57, nr. 8, aug. 1978, p. 293—396.

## DIVERSE

**Necesarul de energie al industriei chimice.** Se analizează o serie de probleme fundamentale legate de consumul de energie actual al industriei chimice şi de tendinţele actuale de reconsiderare a resurselor energetice existente, precum şi de lărgire a folosirii unor noi resurse, printre care un rol de perspectivă îl are hidrogenul. Pe baza datelor statistice furnizate de Comisia Europeană Economică a Organizaţiei Naţiunilor Unite, se prezintă o comparaţie a consumurilor de energie pentru necesarul industriei chimice în Europa.

HABER, J., Chemik (R.P.P.), 31, nr. 7, iul. 1978, p. 209—213.

**Modificatori ai vitezei de ardere pentru carburanţii solizi.** Percloratul de amoniu este oxidantul şi principalul ingredient în majoritatea amestecurilor de carburanţi solizi pentru motoare cu reacţie. Viteza de deflagrare a percloratului de amoniu şi a compoziţiei de carburanţi solizi poate fi accelerată sau decelerată prin adăugarea unor mici cantităţi de modificatori. Se prezintă o încercare de explicare a rolului modificatorilor (catalizatori sau inhibitori) în descompunerea şi combustia oxidantului menţionat şi a carburanţilor solizi. Dintre catalizatorii reacţiei de ardere se expun: cromitul şi cromatul de Cu, oxizi de Cu, $Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$, iar dintre inhibitori: săruri de amoniu, $MnO_2$, $SnO_2$, $TiO_2$, ZnO, perclorati de Li, K, Zn, Cd şi Cu. Se descriu mecanismele catalizei şi inhibării descompunerii percloratului de amoniu, precum şi rolul modificatorilor în arderea carburanţilor solizi.

SINGH, G., J. Scient. Ind. Res., 37, nr. 2, febr. 1978, p. 79—85.

**Influenţa unor polimeri organici de suport, greu gonflabili, asupra comportării la dizolvare a substanţelor active, greu solubile. II. Fenomene de suprasaturare la dizolvarea unor preparate de cavaină.** La substanţele a căror structură cristalină a fost modificată prin prelucrări mecanice se observă deseori fenomene de suprasaturare. Asemenea fenomene au fost constatate şi la introducerea de medicamente în polimeri organici de suport, greu gonflabili, cum sînt: hidroxipropildextran (PL=LH), polimetacrilat (2-hidroxietilmetacrilat reticulat cu etilendimetilmetacrilat, PMA—H 40), polivinil pirolidonă reticulată (PVP ret.) Lămurirea stării fizice a substanţelor existente în asemenea matrice are deosebită importanţă pentru comportarea la dizolvare a substanţelor respective. Pe baza rezultatelor fizico-chimice obţinute (prin măsurători cu microscopul electronic cu raster, difracţie de raze X, comportare la topire) la cavaină, autorii au stabilit că preparatele de cavaină manifestă pînă la 100% incluziuni amorfe în polimerii menţionaţi, ceea ce explică, şi mărirea vitezei de dizolvare a medicamentului. În plus, este favorizată umectarea substanţei active liofile de suportul hidrofob; nu are loc flotaţie. Gonflarea puternică şi rapidă favorizează procesul de dizolvare.

LIPPOLD, B. C., LÜTSCHG, R. şi ULLMANN, E., Pharm. Ind., 40, nr. 6, iun. 1978, p. 647—653.

**INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE**
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
**REVISTA DE CHIMIE**
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R, filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export-import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10634/1978.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

# TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

## I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

## II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

*a*. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

*b*. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

*c*. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

*d*. Poluarea atmosferei.

*e*. Probleme de coroziune.

## III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

*a*. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

*b*. Modelarea matematică în industria chimică.

*c*. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

*d*. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

## IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

*a*. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

*b*. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

## V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

## VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

## VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

## VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

*Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.*

# PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne =2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă pare să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu: peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificare sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus"sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4,5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectic. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titulul perodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurpatea p.

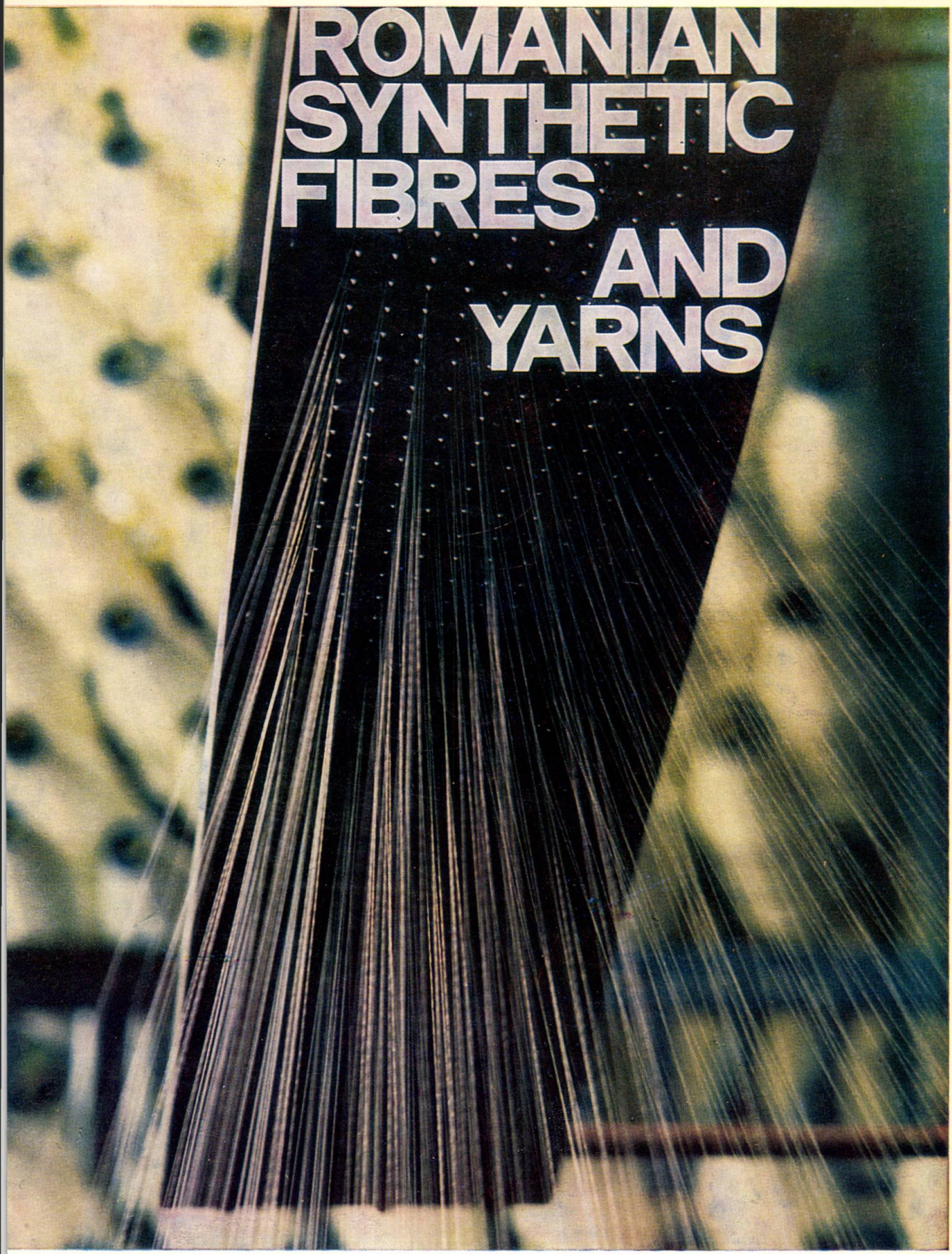
5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 zînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7.7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale, pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032—59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restitut redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei. 139 telefon 49.22.60 Sect. 7 Bucureşti. C. P. 12—202. cod. 77 101.**



# ROMANIAN SYNTHETIC FIBRES AND YARNS

| | |
|---|---|
| ANA® | polyacryle fibres |
| ON® | polyamide fibres and yarns |
| OM® | polyester fibres and yarns |
| NATEX · PP® | polypropylene fibres |

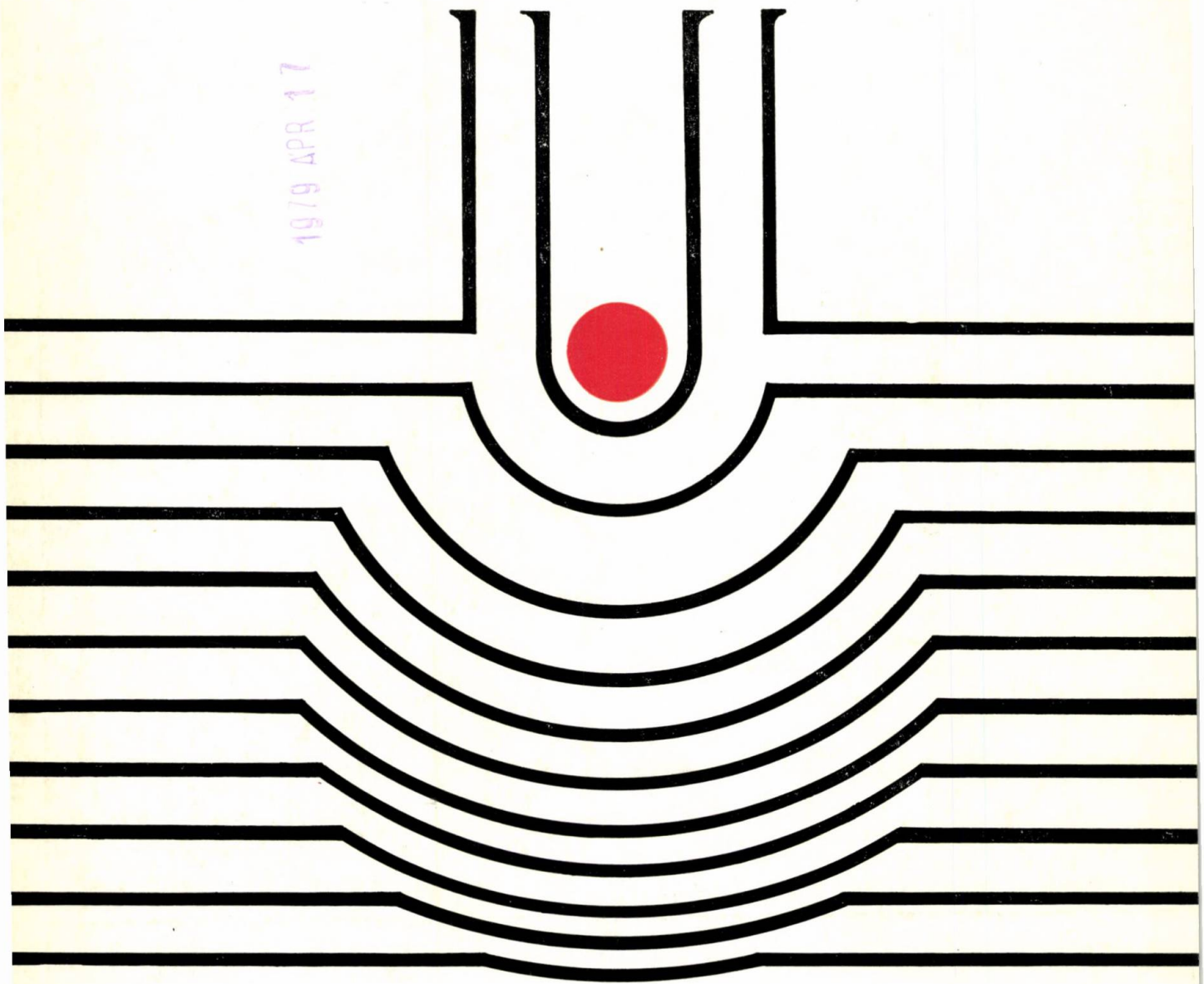
Exporter: DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

# THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY

1979 APR 17



Ranks among the first countries in the world output of chemicals
Has the highest industrial development rate (about 17 per cent)
Exports chemicals to more than 100 countries

The Romanian chemical industry is world wide appreciated. Its foreign trade companies are:

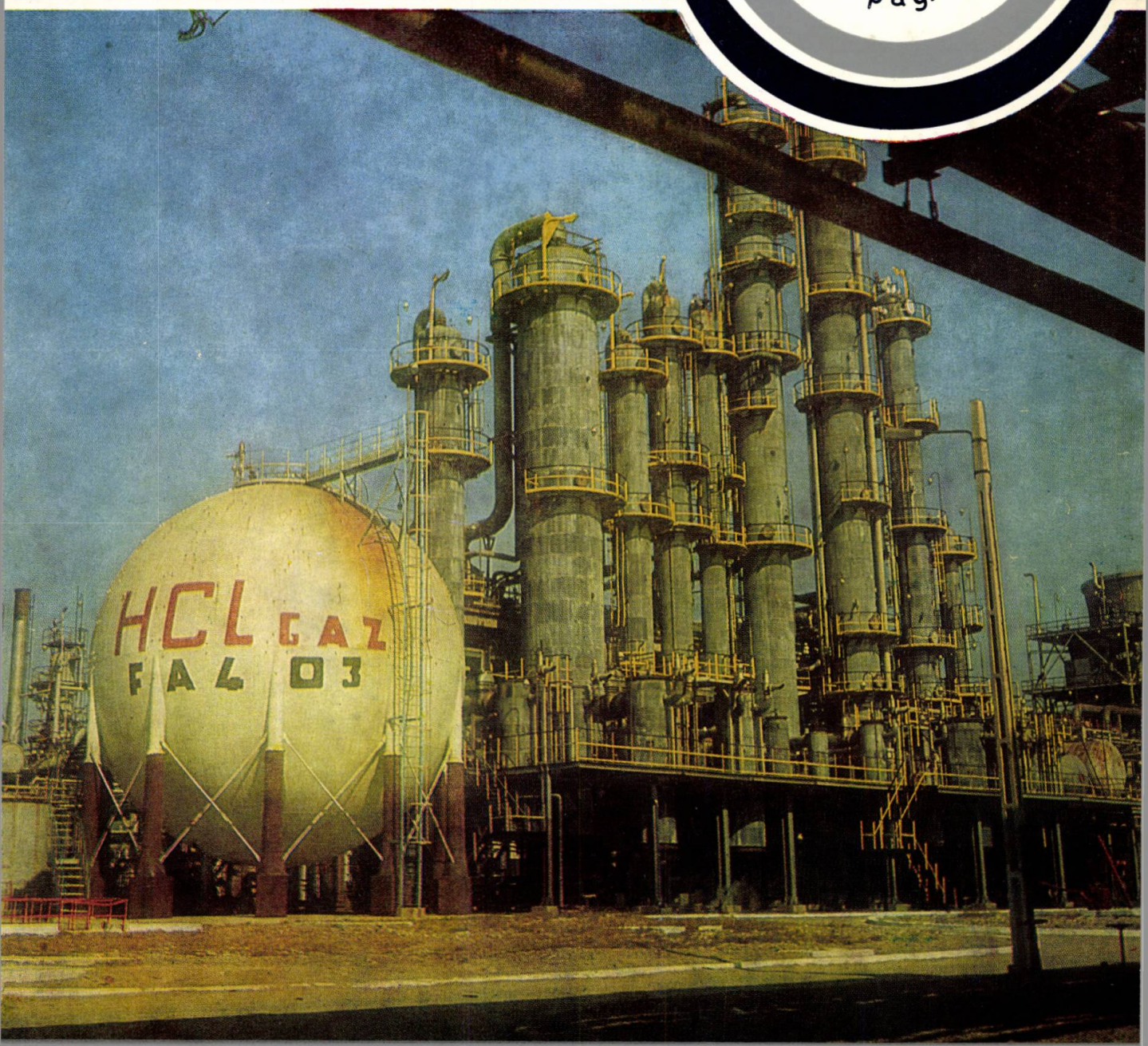
**CHIMIMPORTEXPORT, PETROLEXPORT, DANUBIANA**

1446

# revista de chimie

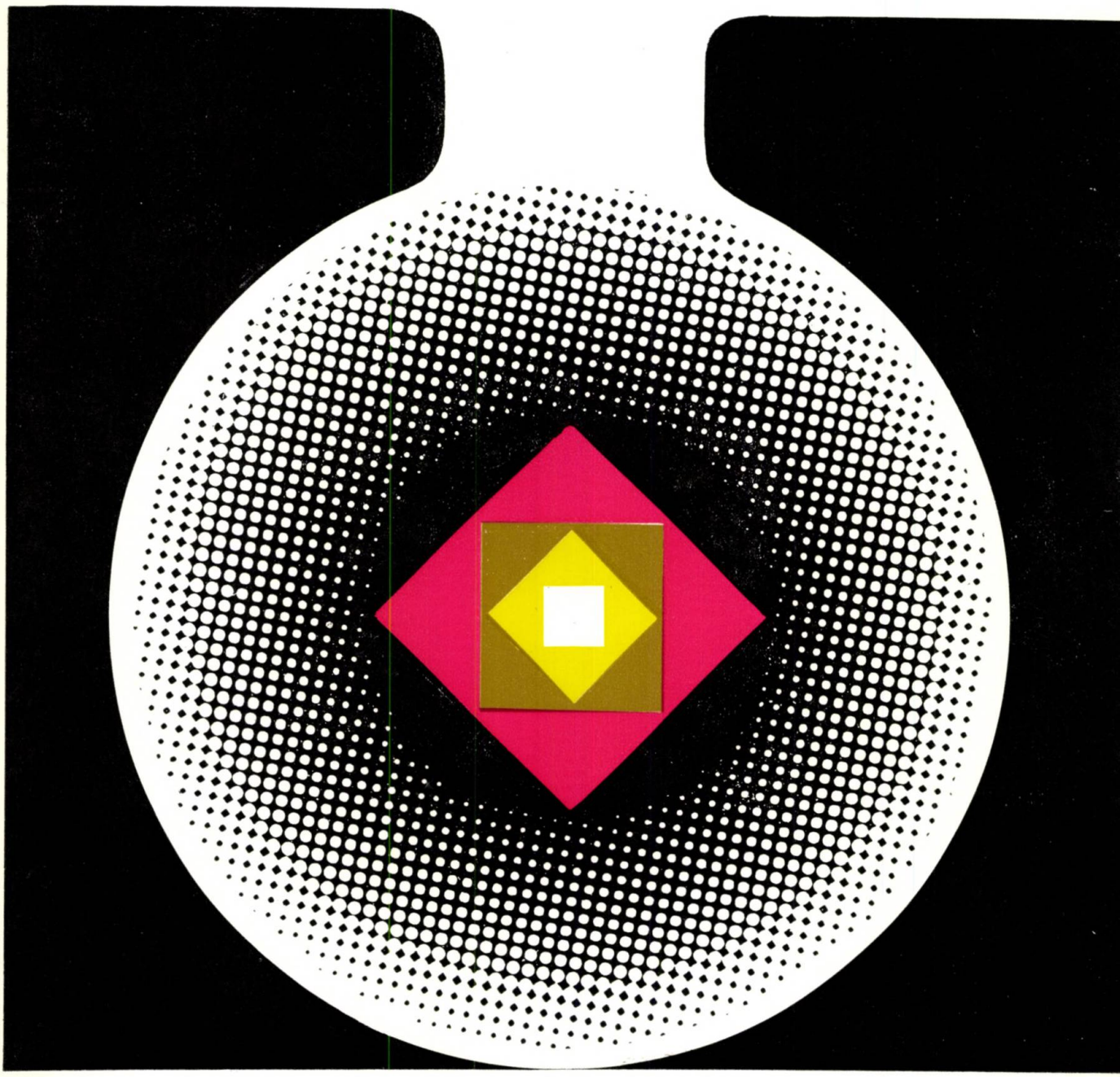
* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

* februarie 1979 *
2
Vol. 30 · pag. 101–204




* INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE * BUCUREȘTI – ROMÂNIA *

# ROMANIAN DYESTUFFS



## A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36; Telex: 011184, 011185; P.O.B.: 1—74

# revista de chimie

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

februarie 1979
2
vol. 30 • pag. 101–204



C. A. COCIAŞU şi E. HALUNGA
**Tendinţe în fabricarea pesticidelor. II** 105

N. BĂRBULESCU şi I. SEBE
**γ-Hidroxiamine. Scindarea reductivă a 3-aril-5-spirociclobutil-$\Delta^2$-izoxazolinelor** 111

V. VÎNTU, GH. IVĂNUŞ şi GR. POP
**Comportarea cinetică la piroliză a amestecurilor binare *n*-heptan – metilciclohexan, *i*-octan – metilciclohexan şi decalina-*n*-dodecan. II** 115

F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI şi GH. SURPĂŢEANU
**Alchilarea toluenului cu etanol şi izopropanol. II. Studiul termodinamic al alchilării cu etanol** 121

F. DANEŞ, M. FILIPESCU şi L. FILIPESCU
**Verificarea procedeului de evaluare a solubilităţii în apă a sistemelor ternare saline** 127

I. IONESCU şi M. DIMA
**Efectul radiaţiilor γ asupra schimbătorilor de ioni pe bază de antimoniu şi fosfor** 135

L. KÉKEDY şi F. KORMOS
**Electrod semiconductor pe bază de bioxid de staniu** 139

O. MĂLĂNCIOIU
**Metode de modelare pentru ecuaţia căldurii considerînd conductivitatea termică variabilă cu temperatura** 143

L BADEA
**Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe cu constante aproximative** 155

M. PECULEA
**Diagrama de temperaturi şi unitatea de transfer în schimbul de căldură** 159

O. RADOVICI şi M. V. POPA
**Aspecte fractografice ale coroziunii fisurante sub tensiune a unor oţeluri de mare rezistenţă mecanică în mediu de acid clorhidric** 165

I. HÂNCU şi M. MACOVEANU
**Floculanţi obţinuţi din reziduuri** 169

M. LECA, M. SURMEIAN şi L. GROSWALD-CREMER
**Determinarea homomorfilor substanţelor polare prin cromatografie gaz–lichid** 172

E. JERCAN şi G. LĂZĂRESCU
**Analiza ionilor metalici prin cromatografia pe strat subţire** 176

GR. POPA şi R. NUŢESCU
**Determinarea spectrofotometrică a Sn(IV) cu Acridin Orange** 178

Z. MANOLACHE
**Solicitări produse în utilajele cilindrice de gabarit mare, cu perete subţire în timpul transportului rutier I. Determinarea sarcinilor dinamice** 181

SCURTE COMUNICĂRI

C. CRAIU, S. POLICEC, I. MENESSY şi L. TAUBERT
**Consideraţii privind calcinarea şi hidratarea unor dolomite indigene** 187

F. G. BĂNICĂ, M. VLĂDULESCU şi T. VELEA
**Adsorbţia unor agenţi de extracţie pe electrodul de mercur picător** 188

N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI şi I. PANOVICI
**Determinarea directă a hidrocarburilor aromatice monociclice, biciclice, triciclice şi tetraciclice din uleiurile grele prin spectrele electronice în UV** 190

P. S. THAKUR, S. P. MATHUR, S. BATEJA şi C. S. BHANDARI
**Studiu spectrofotometric asupra complecşilor de Ti(IV) cu sarea de sodiu a acidului N-(o-carboxibenzoil)-N-fenilhidroxilamină** 191

● Cronică 104 ● Noutăţi pe meridiane 192 ● Documentare 197 ● Recenzii 110, 114, 126, 138 ● Brevete 134, 142


COPERTA: Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea – Vedere parţială

# CONTENTS


C. A. COCIAȘU, E. HALUNGA
**Trends in the Manufacturing of Pesticides II.** 105

N. BÂRBULESCU, I. SEBE
**γ-hydroxyamines. Reductive Splitting of 3-aryl-5-spirocyclobutyl-$\Delta^2$-isoxazolines** 111

V. VÎNTU, GH. IVĂNUȘ, GR. POP
**The Kinetic Behaviour during the Pyrolysis of the *n*-heptane – methylcyclohexane, i-octane – methylcyclohexane and decaline-*n*-dodecan Binary Mixtures. II** 115

F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI, GH. SURPĂȚEANU
**Alxylation of Toluene with Ethanol and Isopropanol. II. The Thermodynamics of the Alkylation with Ethanol** 121

F. DANEȘ, M. FILIPESCU, L. FILIPESCU
**Testing of the Evaluation Procedure for the Water Solubility of the Saline Ternary Systems** 127

I. IONESCU, M. DIMA
**The Effect of γ Rays on the Ion Exchangers Based on Antimony and Phosphorus** 135

L. KÉKEDY, F. KORMOS
**Semiconductor Electrode Based on Tin Dioxide** 139

OCT. MĂLĂNCIOIU
**Modelling Methods for the Heat Equation Considering the Thermic Conductivity Variable with the Temperature** 143

L. BADEA
**Modelling of the Material Balances of the Complex Flow Sheets with Approximate Constants** 155

M.PECULEA
**The diagram of temperatures and the transfer unit in the heat exchange** 159

O. RADOVICI, M. V. POPA
**Fractographic Aspects on Strss Corrosion Cracking of Some High Mechanic Strength Steels in Hydrochlorinie Acid Medium** 165

I. HĂNCU, M. MACOVEANU
**Flocculating Agents Obtained from Residues** 169

M. LECA, M. SURMEIAN, L. GROSWALD-CREMER
**Determination of the Substances by the Gas-Liquid Chromatography** 172

E. JERCAN, G. LĂZĂRESCU
**Analysis of the Metal Ions by the Layer Thin Cromatography** 176

GR. POPA, R. NUȚESCU
**Spectrophotometrie Determination of Sn(IV) with Acridine Orange** 178

Z. MANOLACHE
**The Impact Load in the Thim Wall Large Overall Size Cilindrical Equipment during the Road Transport** 181


**BRIEF REPORTS**


C. CRAIU, S. POLICEC, I. MENESSY, L. TAUBERT
**Considerations Regarding the Calcination and Hydration of Some Magnesia Limes** 187

F. G. BĂNICĂ, M. VLĂDULESCU, T. VELEA
**Adsorption of Some Extraction Agents on the Mercury Dropping Electrode** 188

N. MOȘESCU, G. KALMUȚCHI, I. PANOVICI
**Direct Determination of the Monocyclic, Dicyclic, Tricyclic, and Tetracyclic Aromatic Hydrocarbons from the Heavy Oils by Electronic Spectrum in UV.** 190

P. S. THAKUR, S. P. MATHUR, S. BATEJA, C. S. BHANDARI
**Spectrophotometric Study of the Ti(IV) Complexes of (N-0-carboxylicbenzoyl-sodium salt)-N-phenylhidroxylamine** 191


The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:


Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 12 – 202 România. COVER: The Chemical Combine, Rîmnicu-Vîlcea. Partial View


# СОДЕРЖАНИЕ


К. А. КОЧИАШУ, Е. ХАЛУНГА
**Новые направления в производстве пестицидов. II.** 105

Н. БЭРБУЛЕСКУ, И. СЕБЕ
**γ-гидроксиамины. Восстановительное расщепление 3-арил-5-спироциклобутил-$\Delta^2$-изоксазолинов** 111

В. ВЫНТУ, Г. ИВЭНУШ, ГР. ПОП
**Кинетическое поведение при пиролизе двойных смесей *n*-гептанметилциклогексан, i-октан-метилциклогексан и декалин-*n*-додекан. II** 115

Ф. ВИТАН, Н. НАУМ, В. АБАБИ, Г. СУРПЭЦЯНУ
**Алкилирование толуола этанолом и изопропанолом. II. Термодинамическое изучение алкиляции с этанолом** 121

Ф. ДАНЕШ, М. ФИЛИПЕСКУ, Л. ФИЛИПЕСКУ
**Проверка способа оценки растворимости в воде солёных тернарных систем** 127

И. ИОНЕСКУ, М. ДИМА
**Влияние гамма-излучения на антимониевые и фосфорные ионообменники** 135

Л. КЕКЕДИ, Ф. КОРМОШ
**Полупроводниковый электрод на основе $SnO_2$** 139

О. МЭЛЭНЧОЮ
**Методы моделирования для уравнения теплопроводности с зависящей от температуры теплопроводностью** 143

Л. БАДЯ
**Моделирование материальных балансов сложныхсхем сприблизительными постояными** 155

М. ПЕКУЛЯ
**Температурная диаграмма и единица переноса при теплообмене** 159

О. РАДОВИЧ, М. В. ПОПА
**Фрактографические характеристики разъедающей коррозии под напряжением некоторых высокопрочных сталей в солёнокислой среде** 165

И. ХЫНКУ, М. МАКОВЯНУ
**Флокулянты полученные из отходов** 169

М. ЛЕКА, М. СУРМЕЯН, Л. ГРОСВАЛЬД-КРЕМЕР
**Определение гомоморфов полярных веществ методом газовожидкостной хроматографии** 172

Е. ЖЕРКАН, Г. ЛЭЗЭРЕСКУ
**Анализ металлических ионов методом тонкопленочной хроматографии** 176

ГР. ПОПА, Р. НУЦЕСКУ
**Спектрофотометрическое определение Sn(IV) Оранжевого Акридина** 178

З. МАНОЛАКЕ
**Напряжения появляющиеся в цилиндрическом крупногабаритном тонкостенном оборудовании при дорожных перевозках** 181


**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**


К. КРАЮ, С. ПОЛИЧЕК, И. МЕНЕССИ, Л. ТАУБЕРТ
**Некоторые соображения касающиеся кальцинации и гидратации некоторых доломитов** 187

Ф. Г. БЭНИКЭ, М. ВЛЭДУЛЕСКУ, Т. ВЕЛЯ
**Адсорбция некоторых экстракционных агентов на капельном ртутном электроде** 188

Н. МОШЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, И. ПАНОВИЧ
**Прямое определение моно-, би-, три-, и тетрациклических ароматических углеводородов из тяжелых масел методом электронных ультрафиолетовых спектров** 190

П. С. ТАКУР, С. П. МАТУР, С. БАТЕЖА, К. С. БАНДАРИ
**Спектрофотометрическое изучение комплексов Ti(И) с натриевой солью N-(о-карбоксибензоил)-N-фенилгидроксиламиновой кислоты** 191


Желающие вступить в переписку с авторами могут обраттьсяи по следующему адресу:


Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 12 — 202 România. ОБЛОЖКА: Химическии Комьинат-Рымнику Вылча-Частиинын вид

1979 APR 9

# INHALT

C. A. COCIAŞU, E. HALUNGA
**Trends in der Herstellung der Pflanzenschutzmittel. II.** 105
N. BĂRBULESCU, I. SEBE
**γ-Hxdroxyamine. Reduktive Spaltung des 3-Aryl-5-Spyrozyklobuthyl-$\Delta^2$-Isoxasolins** 111
V. VÎNTU, GH. IVĂNUŞ, GR. POP
**Kinetisches Verhalten der binären Gemische *n*-Heptan Methylzyklohexan, *i*-oktan – Methylzyklohexan und Dekalin-*n*-Dodekan, während der Pyrolyse. II** 115
F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI, GH. SURPĂŢEANU
**Alkylierung des Toluols mit Äthanol und Isopropanol. II. Thermodynamische Untersuchung der Alkylierung mit Äthanol** 121
F. DANEŞ, M. FILIPESCU, L. FILIPESCU
**Überprüfung des Bewertungsverfahrens der Löslichkeit ternärer salzhaltiger Systeme** 127
I. IONESCU, M. DIMA
**Auswirkung der γ-Strahlungen auf Ionenaustauscher auf Antimon- und Phosphorbasis** 135
L. KEKEDY, F. KORMOS
**Halbleiterelektrode auf Zinndioxydbasis** 139
OCT. MĂLĂNCIOIU
**Modellierungsverfahren für die Wärmegleichung ausgehend von der veränderlichen Wärmeleitfähigkeit im Verhältnis zur Temperatur** 143
L. BADEA
**Modellierung der Materialbilanz der Komplexschemata mit Approximativkonstanten** 155
M. PECULEA
**Temperaturdiagramm und Überführungseinheit im Wärmeaustausch** 159
O. RADOVICI, M. V. POPA
**Fraktographische Aspekte der Korrosion unter Druck einiger Stähle von hoher mechanischer Festigkeit in Salzsäure-Medium** 165
I. HÂNCU, M. MACOVEANU
**Flokulate aus Rückständen** 169
M. LECA, M. SURMEIAN, L. GROSWALD-CREMER
**Bestimmung der Homomorfe der Polarlösungen durch Gas-Flüssig-Chromatographie** 172
E. JERCAN, G. LĂZĂRESCU
**Analyse der Metallionen durch Dünnschichtchromatographie** 176
GR. POPA, R. NUŢESCU
**Spectrophotometrische Bestimmung des Sn(IV) mit Akridin Orange** 178
Z. MANOLACHE
**Beanspruchung dünnwandigen zylindrischer Ausrüstungen mit grossem Lichtraumprophil während des Strassentransports** 181

KURZNACHRICHTEN
C. CRAIU, S. POLICEC, I. MENESSY, L. TAUBERT
**Erwägungen in bezug auf Kalzinierung und Hydratation einiger Dolomite** 187
F. G. BĂNICĂ, M. VLĂDULESCU, T. VELEA
**Adsorbtion einiger Extraxtionsstoffe auf der quecksilber-Tropfelektrode** 188
N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, I. PANOVICI
**Direkte Bestimmung der monozyklischen, dizyklischen, trizyklischen und tetrazyklischen Kohlenwasserstoffe in Schweröle durch elektronischen UV-Spektren** 190
P. S. THAKUR, S. P. MATHUR, S. BATEJA, C. S. BHANDARI
**Spetrophotometrische Untersuchung der Ti(IV)-Komplexverbindungen mit Natriumsalz der N-(0-Karboxybenzoil)-N-Phenylhydroxylaminsäure** 191

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12–202 România

TITELBILD: Das Chemiekombinat Rîmnicu-Vilcea. Teilansicht.

# SOMMAIRE

C. A. COCIAŞU, E. HALUNGA
**Tendances dans la fabrication des pesticides. II.** 105
N. BĂRBULESCU, I. SEBE
**γ Hidroxyamines. Scission reductive des 3-aryle-5-spirocyclobutyl-$\Delta^2$-isoxazolines** 111
V. VÎNTU, GH. IVĂNUŞ, GR. POP
**Le comportement cinétique lors de la pyrolyse des mélanges binaires *n*-heptane – méthylcyclohexane, *i*-octane – méthylcyclohexane et décaline *n*-dodécane. II** 115
F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI, GH. SURPĂŢEANU
**L'alkylation du toluène à l'éthanol et à l'alcool isopropylique. II. L'étude thermodynamique de l'alkylation à l'éthanol** 121
F. DANEŞ, M. FILIPESCU, L. FILIPESCU
**La vérification du procédé d'évalution de la solubilité dans l'eau des systèmes ternaires salins** 127
I. IONESCU, M. DIMA
**L'effet des radiations γ sur les échangeurs d'ions à base de l'antimoine et du phosphore** 135
L. KEKEDY, F. KORMOS
**L'électrode semi-conductrice à base de bioxyde d'étain** 139
OCT. MĂLĂNCIOIU
**Méthodes de modelage pour l'équation de la chaleur en considérant la conductibilité thermique variable avec la température** 143
L. BADEA
**Le modelage des bilans des matières des Schémas complexes avec des constantes aproximatives** 155
M. PECULEA
**La diagramme des températures et l'unité de transfert dans l'échange de chaleur** 159
O. RADOVICI, M. V. POPA
**Aspects fractographiques de la corrosion fissurante sous tensions de quelques aciers de grande résistance mécanique en milieu d'acide chlorhydrique** 165
I. HÂNCU, M. MACOVEANU
**Floculants obtenus des résidus** 169
M. LECA, M. SURMEIAN, L. GROSWALD-CREMER
**Détermination des homomorphes des substances polaires par chromatographie gaz-liquide** 172
E. JERCAN, G. LĂZĂRESCU
**L'analyse des ions métalliques par la chromatographie en couche mince** 176
GR. POPA, R. NUŢESCU
**La détermination spectrophotométrique du Sn(IV) à l'Acridine Orange** 178
Z. MANOLACHE
**Sollicitations produites pendant le transport routier, dans les outillages cylindriques de grand gabarit et avec un paroi mince** 181

BRÉVES COMMUNICATIONS
C. CRAIU, S. POLICEC, I. MENESSY, L. TAUBERT
**Considérations concernant la calcination et l'hydration de quelques dolomites** 187
F. G. BĂNICĂ, M. VLĂDULESCU, T. VELEA
**L'adsorbtion de quelques agents d'extraction sur l'électrode de mercure à gouttes** 188
N. MOŞESCU, G. KALMUŢCHI, I. PANOVICI
**La détermination directe des hydrocarbures aromatiques monocycliques, tricyliques et tetracycliques des huiles lourdes par les spectres électroniques en UV.** 190
P. S. THAKUR, S. P. MATHUR, S. BATEJA, C. S. BHANDARI
**L'étude spectrophotométrique sur les complexes de Ti(IV) au sel de sodium de l'acide N-(o-carboxybenzoyl)-N-phénilhydroxylamine** 191

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12–202 România

LA COUVERTURE: Combinat chimique Rîmnicu-Vîlcea. Vue partielle.

# cronică

În cadrul Festivalului național « Cîntarea României » a avut loc la ICECHIM, în ziua de 17 ianuarie 1979, un simpozion tehnico-științific cu tema « Coloranți cationici. Cercetare, fabricație și utilizare». Această manifestare, organizată de Centrul de cercetări pentru coloranți, s-a bucurat de participarea a circa 120 de specialiști din cadrul Institutului central de chimie, din institute și centre de cercetări ale Ministerului Industriei Ușoare, institute de învățămînt superior din București, Cluj, Timișoara, centrale industriale de specialitate din M.I.Ch. și M.I.U., combinate și întreprinderi care produc și utilizează coloranți cationici. La simpozion au fost prezentate 5 referate.

În lucrarea « Tendințe în cercetarea coloranților cationici » prezentată de Centrul de cercetări pentru coloranți-ICECHIM, s-a arătat stadiul cercetării privind clasa coloranților cationici, atît din punctul de vedere al tehnologiilor de sinteză, cît și al problemelor de prelucrare, condiționare și aplicare.

S-au evidențiat realizările Centrului de cercetări pentru coloranți din domeniul tehnologiilor de fabricație a coloranților cationici și s-a precizat că aproape fiecare din produsele realizate are cel puțin o fază cu elemente de noutate. De asemenea, au fost tratați pe larg factorii care determină calitatea produselor și s-a subliniat că și în viitor scopul cercetării va fi realizarea unor produse competitive pe plan mondial prin valorificarea superioară a bazei de materii prime indigene.

În comunicarea « Stadiul actual de aplicare a tehnologiilor pentru coloranți cationici. Experiența din fabricație », prezentată de Intreprinderea « COLOROM » Codlea, s-a menționat că această întreprindere este deocamdată singurul producător de coloranți cationici din țară și are o experiență tehnologică de peste 10 ani, bazată exclusiv pe inteligență românească, tehnologiile de fabricație a coloranților fiind elaborate de cercetători români.

S-au tratat unele aspecte legate de sinteza coloranților cationici, efectuată prin procese de diazotare și cuplare, precum și prin reacții de condensare și de asemenea unele aspecte privind aplicarea noilor tehnologii.

Cercetătorii din cadrul Centrului de cercetări al industriei ușoare au prezentat, în referatul « Experiența și rezultatele obținute la aplicarea coloranților catlonici fabricați în țară'', rezultatele obținute la asimilarea coloranților cationici indigeni indigeni, pe suporturi textile din fibre poliacrilonitrilice.

S-a evidențiat, de asemenea, faptul că aproximativ 80% din coloranții cationici folosiți de către centralele M.I.U. sînt de fabricație românească.

În lucrarea « Rezultate obținute la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice cu coloranți cationici fabricați în țară », prezentată de Combinatul de fibre sintetice Săvinești, s-au menționat procedeele utilizate în cadrul combinatului pentru vopsirea continuă a fibrei poliacrilonitrilice de tip Melana cu coloranți cationici, unul dintre procedeele folosite fiind elaborat de un colectiv al combinatului. Totodată, s-a arătat efortul depus de specialiști pentru cercetarea condițiilor optime de aplicare a produselor realizate. Pentru optimizarea sortimentului de coloranți bazici fabricați în țară, în vederea acoperirii unui număr cît mai mare de nuanțe în conformitate cu cerințele modei, prin vopsire în tricromie, Laboratorul de aplicare industrială a coloranților, în comunicarea « Unele aspecte practice ale teoriei vopsirii fibrelor poliacrilonitrilice cu coloranți cationici », a prezentat o metodă care permite stabilirea posibilităților de combinare a coloranților cationici, în funcție de concentrația și de viteza lor de vopsire. În cadrul discuțiilor purtate pe marginea comunicărilor susținute s-au evidențiat principalii factori din procesele de sinteză, condiționare și aplicare a coloranților cationici care contribuie la obținerea rezultatelor scontate.

Din problemele ridicate de specialiștii din învățămîntul superior a reieșit necesitatea intensificării dintre cercetare, producție și învățămînt, precum și a optimizării proceselor de sinteză și de aplicare prin coroborarea mai intensă a cercetării științifice cu cea tehnologică.

Ținînd seama de aspectele complexe pe care le prezintă fabricarea și aplicarea coloranților cationici, s-au desprins o serie de concluzii:

— la dezvoltarea acestei clase de coloranți trebuie să se ia în considerație necesitatea îmbunătățirii solubilității coloranților cationici conform tendințelor actuale existente pe plan mondial ;

— cercetarea coloranților cationici să se orienteze spre îmbogățirea paletei de nuanțe, în vederea satisfacerii solicitărilor beneficiarilor ;

— în domeniul cercetării coloranților cationici să se abordeze sinteza unor coloranți originali specifici fibrei melana, fibră care creează unele dificultăți la aplicare ;

— la fabricarea coloranților cationici trebuie să se insiste pe obținerea lor și sub formă de soluții concentrate realizîndu-se astfel o economie considerabilă de energie electrică, precum și condiții de muncă mai igienice la aplicare.

Din discuțiile purtate a reieșit necesitatea intensificării tuturor eforturilor în vederea realizării unor performanțe competitive pe plan mondial atît în domeniul sintezei cît și în cel aplicativ.

Pentru îndeplinirea tuturor sarcinilor legate de dezvoltarea acestei clase de coloranți, este necesară și în viitor conjugarea eforturilor tuturor factorilor implicați în producerea și utilizarea coloranților în sectoarele: cercetare și producție de coloranții; cecetare și producție de fibre ; cercetare aplicativă și folosirea coloranților.

NG. NICULESCU ELENA

CORNELIU-ANTON COCIAŞU
EUGENIA HALUNGA

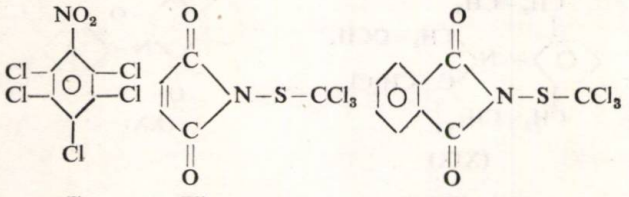
# Tendinţe în fabricarea pesticidelor. II

D.C. 632.9

**The second part of this paper presents the most up to date fungicides, herbicides and growth regulators. The ,,integrated struggle'' against the pests and the trends in our country in the domains of pesticides control and application are also discussed.**

## Fungicide

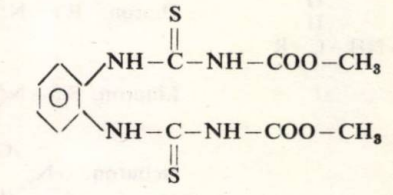
Fungicidele fac parte dintre pesticidele utilizate în lupta pentru prevenirea şi combaterea îmbolnăvirilor provocate de către ciupercile parazite (fungi) ale plantelor. În acest domeniu se observă tendinţa de a se introduce în practică fungicide cu eficacitate mărită, selective şi cît mai puţin toxice pentru om, animalele cu sînge cald, insectele folositoare (în special albine), cît şi pentru a se evita fenomenele negative de poluare a mediului ambiant. Astfel, utilizarea compuşilor cu mercur a fost limitată, aceştia fiind înlocuiţi cu produse mai puţin toxice. De asemenea, încep să aibă o utilizare limitată ca fungicide, etilen-bis-ditiocarbamaţii, şi care conţin în molecula lor un atom de metal (Mn, Zn etc.), de exemplu, manebul, zinebul şi compuşii înrudiţi, deoarece dau un produs secundar de descompunere-etilentiourea — substanţă cu efect carcinogenetic [1—3]. Pentru înlocuirea etilen-bis-ditiocarbamaţilor s-au propus în S.U.A. pentaclornitrobenzen PCNB (I), captan(N-triclormetiltiotetrahidroftalimida) (II) şi folpet (N-triclormetiltioftalimida) (III):



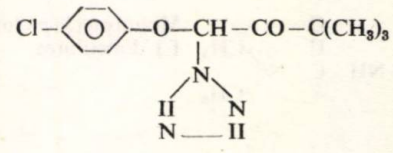
(I) (II) (III)

În viitorii ani fungicidele, pe bază de cupru, devenite deja clasice, vor fi înlocuite cu compuşi mai eficienţi capabili să facă faţă ciupercilor, care au devenit rezistente.

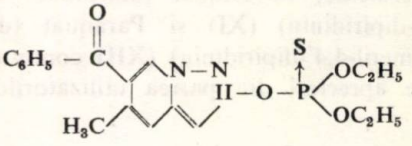
În ultimii ani s-a descoperit şi s-a introdus în practică o serie de fungicide sistemice, care sînt absorbite de plante şi transportate prin sevă în toată planta, toxice pentru fungi şi fără efect asupra organismului plantei-gazdă [4]. Unele fungicide sistemice, ca metiltiofanatul (4,4'-dimetilortofenilenbistiofanatul) (IV) [5], Bayletonul [1—4 (4-clorfenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1(2', 4')-triazol-1-il)-2-butanonă] (VI) [6], sau semisistemice (parţial sistemice), de exemplu Afugan (2(0,0-dietilditionfosforil)-5-metil-6-carbetoxipirazolo (1,5 a)-pirimidin) (VI) [7] şi altele se preconizează a avea largi utilizări în viitor.



(IV)



(V)



(VI)

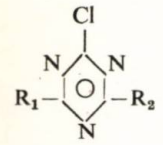
## Erbicide

Erbicidele sînt folosite pe scară largă în agricultură, combaterea chimică a buruienilor extinzîndu-se de la an la an în ţările industrializate. Prin erbicidarea unor întinse suprafeţe cultivate a fost posibilă nu numai sporirea producţiei la hectar, dar şi eliberarea a numeroase persoane din agricultură şi dirijarea lor spre alte sectoare ale economiei.

Din prognozele publicate se apreciază că în anul 1980 erbicidele vor reprezenta circa 46% din totalul pesticidelor ce se vor fabrica, valoarea consumului ajungînd la circa 3,45 miliarde dolari, raportat la cursul acestei monede din 1975 [8]. Erbicidele *s*-triazinice (VII, VIII), foarte selective, mai ales pentru culturile de porumb, vor continua să-şi mărească

* Nota I a apărut în Rev. Chim. *29*, nr. 12, 1978, p. 1129

în viitor preponderența, fiind fabricate în cantități din ce în ce mai mari:

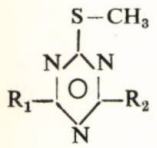


(VII)

Atrazin: $R_1$: $-NH-CH_2CH_3$
$R_2$: $-NH-CH(CH_3)_2$
(2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazină)

Simazin: $R_1,R_2$: $-NH-CH_2CH_3$
(2-clor-4,6-*bis*-etilamino-*s*-triazină)

Propazin: $R_1,R_2$: $-NH-CH(CH_3)_2$
(2-clor-4,6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazină)

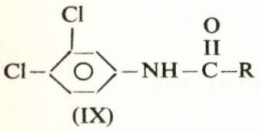


(VIII)

Prometrin: $R_1,R_2$:
$-NH-CH(CH_3)_2$
(2-metil-mercapto-6-*bis*-izopropilamino-*s*-triazină)

Terbutrin: $R_1 = -NH-CH_3$
$R_2$: $-NH-C_2H_5$
(2-metil-mercapto-4-etilamino-*s*-triazină)

Erbicidele pe bază de uree (IX, X) se utilizează, de asemenea, în cantități mari:

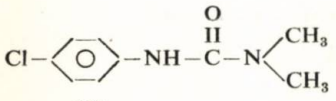


(IX)

Diuron: R: $-N(CH_3)_2$

Linuron: R: $-N(OCH_3)CH_3$

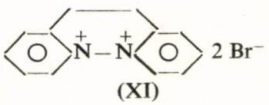
Neburon: $-N(CH_3)(CH_2)_3CH_3$



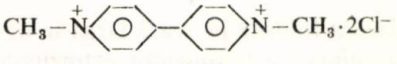
(X)

Monuron (3 (*p*-clorfenil)—1,1-dimetiluree.

Unele erbicide, ca Diquat (dibromură de 1,1′-etilen-2,2′-dipiridiniu) (XI) și Paraquat (diclorură de 1,1′-dimetil-4,4′-dipiridiniu) (XII) continuă să se bucure de aprecieri din partea utilizatorilor:

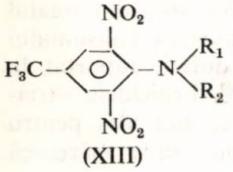


(XI)



(XII)

Erbicidele cu fluor (XIII) și unii analogi utilizați, mai ales, pentru culturile de soia și bumbac, ocupă încă o pondere mare în totalul acestor pesticide.

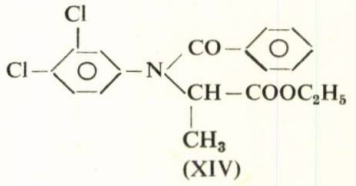


(XIII)

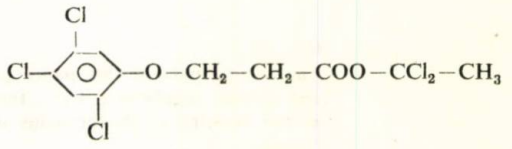
Trifuralin: $R_1,R_2$: $-CH_2CH_2CH_3$

Balan: $R_1$: $-CH_2CH_3$
$R_2$: $-CH_2-CH_2CH_2CH_3$

În ultimii ani s-au introdus în practica agricolă mai multe erbicide, dintre care se amintesc: Suffix [N-benzoil-N-(3,4-diclorfenil)alanin sub formă de ester etilic] (XIV), Barnon (β-(2,4,5-triclorfenoxi — eter etilic) (XV), eficace în culturile de cereale:

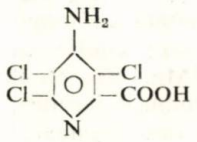


(XIV)

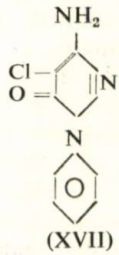


(XV)

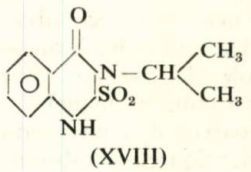
Alte erbicide care s-au impus în ultimul timp sînt: Tordon (Picloran) (3,4,6-triclor-4-aminopiridin-2-carboxi) (XVI), arboricid și erbicid sistemic, Pyramin (5-clor-4-amino-1-fenil-6-piridazon) (XVII) pentru culturile de sfeclă, Basagran (Bentazon) (2-izopropil--benz-2,1-triadiazinon-2,2-dioxid) (XVIII), erbicid de contact pentru soia, orez și fasole, Lasso (alaclor) [2-clor-2′,6′-dietil-N-(metoximetil)-acetanilida] (XIX), Lenacil [3-ciclohexil-6,7-dihidro-1H-ciclopentapirimidiu-2,4 (3H,5H)-dionă] (XX), molinat (S-etilhexahidro-1H-azepin-1-carbotionat) (XXI), butilat (S-etil-diizobutiltiocarbamat) (XXII) etc.:



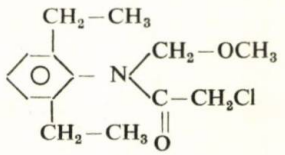
(XVI)



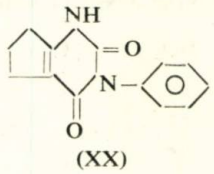
(XVII)



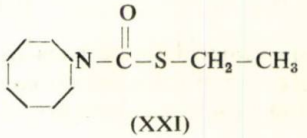
(XVIII)



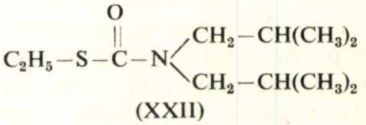
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

Unii compuși cu arsen, ca acidul cacodilic (XXIII) și metilarsenatul de sodiu (XXIV) s-au dovedit a fi erbicide neselective pentru combaterea buruienilor

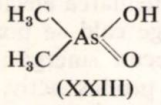
**Tabelul 1**

EMISIA TOTALĂ NETĂ DE PESTICIDE, mil. t [9] *

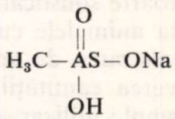
| Regiunea | Anul | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1970 | 1980 | 1990 | 2000 |
| America de Nord | 0,98 | 2,03 | 2,41 | 2,56 |
| America Latină (venit mediu) | 0,04 | 0,20 | 0,54 | 0,95 |
| America Latină (venit scăzut) | 0,11 | 0,22 | 0,47 | 1,20 |
| Europa Occidentală (venit ridicat) | 0,38 | 0,52 | 0,68 | 0,84 |
| Europa Occidentală (venit mediu) | 0,21 | 0,40 | 0,78 | 1,05 |
| Uniunea Sovietică | 0,16 | 0,38 | 0,70 | 0,84 |
| Europa Răsăriteană | 0,25 | 0,44 | 0,51 | 0,53 |
| Asia (cu planificare centralizată) | — | 0,02 | 0,21 | 0,70 |
| Japonia | 0,12 | 0,28 | 0,72 | 1,25 |
| Asia (venit scăzut) | 0,16 | 0,39 | 1,95 | 3,77 |
| Orientul Mijlociu | 0,05 | 0,36 | 1,57 | 3,35 |
| Africa (aridă) | 0,05 | 0,17 | 0,59 | 1,00 |
| Africa (tropicală) | 0,02 | 0,04 | 0,08 | 0,42 |
| Africa de Sud | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,05 |
| Oceania | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,04 |

* În cazul pesticidelor, emisia totală netă corespunde utilizării totale a pesticidelor.

mono- şi dicotiledonate cît şi ca defolianţi, în special pentru bumbac. Aceşti compuşi se folosesc pe scară largă, mai ales, în S.U.A.



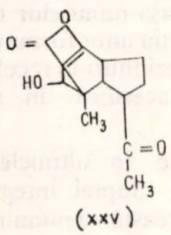
(XXIII)



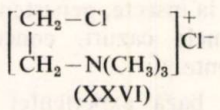
(XXIV)

## Regulatori de creştere

Regulatorii de creştere a plantelor (auxinele, hormonii vegetali), deşi nu sînt pesticide în adevăratul înţeles al cuvîntului, mulţi autori îi cuprind în această categorie de substanţe. Aceşti compuşi pot inhiba sau stimula creşterea, inhiba sau stimula înflorirea, reduce numărul fructelor, favoriza înrădăcinarea sau prinderea altoilor, inhiba încolţirea bulbilor şi a tuberculilor şi pot spori producţia agricolă. Printre regulatorii de creştere a plantelor se remarcă acidul giberelinic (XXV) şi clorura de clor colină (XXVI).



(XXV)



(XXVI)

## Concluzii

După cum s-a arătat ponderea cea mai mare din totalul pesticidelor produse va fi deţinută de erbicide, în timp ce celelalte pesticide vor scădea ca volum. În viitorii ani, cantitatea de pesticide care se va fabrica va continua să crească, atît ca urmare a intensificării recoltelor, a măririi suprafeţelor agricole datorită sporului natural de populaţie, cît şi a introducerii acestora în protejarea culturilor într-un

**Tabelul 2**

CONSUMUL MONDIAL DE PESTICIDE, MILIARDE DOLARI [8]

| Pesticidul | Anul | |
|---|---|---|
| | 1975 | 1980 |
| Erbicide | 2 300 | 3 450 |
| Insecticide | 1 950 | 2 450 |
| Fungicide | 1 040 | 1 350 |
| Altele | 210 | 250 |
| Total | 5 500 | 7 500 |

**Tabelul 3**

REPARTIZAREA PE ZONE GEOGRAFICE A CONSUMATORILOR DE PESTICIDE, MILIARDE DOLARI [8]

| Zona geografică | Anul | |
|---|---|---|
| | 1975 | 1980 |
| America de Nord | 2 100 | 2 600 |
| Europa Occidentală | 1 300 | 1 800 |
| U.R.S.S. şi ţările socialiste din Europa | 0,600 | 0,800 |
| Japonia | 0,600 | 0,800 |
| Alte ţări | 0,900 | 1 500 |
| Europa Occidentală: | | |
| Franţa | 0,320 | 0,450 |
| Italia | 0,250 | 0,330 |
| R. F. Germania | 0,190 | 0,270 |
| Anglia | 0,180 | 0,250 |
| Alte ţări | 0,350 | 0,450 |

număr din ce în ce mai mare de ţări. În prezent, dintre ţările capitaliste producţia cea mai mare de pesticide este deţinută de S.U.A., R.F.G., Anglia, Franţa, Elveţia, Japonia, Italia şi Olanda.

În tabelul 1 se prezintă emisia totală netă de pesticide evaluată pe baza unui model întocmit sub auspiciile Organizaţiei Naţiunilor Unite [9].

În tabelul 2 se redă consumul mondial de pesticide calculat în dolari la cursul anului 1975 [8].

Repartizarea pe zone geografice a consumatorilor de pesticide este ilustrată în tabelul 3, iar principalele culturi care necesită utilizarea pesticidelor, se prezintă în tabelul 4 [8].

În 1977, vînzarea pesticidelor a înregistrat o creştere, în special, a insecticidelor. Într-un răstimp de 16 ani, piaţa mondială a pesticidelor a crescut de şase ori (de la valoarea de 1 miliard dolari). Pe regiuni geografice, în 1976, America de Nord deţinea 39% din totalul vînzărilor, Europa de Vest 25%, ţările socialiste din Europa 10%, Orientul Îndepărtat 9%, America Latină 7% şi restul ţărilor 10% [10].

**Tabelul 4**

PRINCIPALELE CULTURI CARE NECESITĂ UTILIZAREA PESTICIDELOR, MILIARDE DOLARI [8]

| Cultura | Anul | |
|---|---|---|
| | 1975 | 1980 |
| Porumb | 0,92 | 1,35 |
| Bumbac | 0,99 | 1,30 |
| Orez | 0,47 | 0,77 |
| Soia | 0,46 | 0,64 |
| Grîu | 0,28 | 0,38 |
| Cartofi | 0,22 | 0,27 |
| Sfeclă de zahăr | 0,12 | 0,19 |
| Pomi fructiferi | 0,84 | 1,17 |
| Altele | 1,20 | 1,43 |
| Total | 5,50 | 7,50 |

**Tabelul 5**

Lupta integrată [1]

| | |
|---|---|
| Utilizarea de pesticide tradiţionale | Erbicide<br>Insecticide<br>Fungicide |
| Utilizarea de substanţe cu efect asupra dezvoltării | Hormoni juvenoizi<br>Feromoni |
| Operaţii în mediul înconjurător | Distanţarea plantelor<br>Rotirea recoltelor<br>Controlul apelor<br>Pregătirea solului (arare, distrugerea culturilor reziduale)<br>Igienizarea<br>Îngrăşarea solului<br>Culturi de plante mixte<br>Perioada de plantare<br>Utilizarea raţională a solului<br>Cultivarea de culturi regionale<br>Perioada de inundaţie<br>Îngrădirea cu garduri metalice<br>Defrişarea vegetaţiei<br>Izolare, carantină |
| Utilizarea metodelor genetice | Mărirea rezistenţei (rezistenţă genetică)<br>Gene letale<br>Obţinerea de gene mascule<br>Controlul generării genelor<br>Incompatibilitatea citoplasmatică<br>Translocarea cromozomilor<br>Replasarea genelor<br>Sterilitatea masculilor |
| Utilizarea metodelor ecologice | Inamici naturali: Paraziţi, Prădători, Agenţi patogeni<br>Competiţie<br>Eradicarea sau distrugeri alternative ale plantelor-gazdă. |

După cum s-a arătat [11], cu toate binefacerile pe care le aduc ca urmare a creşterii cantităţilor de produse agroalimentare şi agroindustriale, pesticidele nu sînt total lipsite de toxicitate faţă de om, animalele şi insectele folositoare. Practic, nu există pesticid care să nu fie toxic nu numai pentru dăunător, dar şi pentru om, totul fiind în funcţie de doză şi de metoda de aplicare. În literatura de specialitate apar frecvent lucrări, care avertizează despre efectele nocive ale pesticidelor, renunţarea la utilizarea unora şi substituirea lor cu altele mai puţin toxice.

Se poate afirma, fără a se exagera, că viaţa oricărui pesticid este foarte scurtă, mai devreme sau mai tîrziu renunţîndu-se la fabricarea lui din motive de toxicitate a pesticidelor ca atare, sau a produselor de metabolism. Desigur, ideal ar fi să se utilizeze un pesticid universal, selectiv, lipsit de toxicitate pentru om, animale şi insecte folositoare şi utilizat în cantităţi mici. Un astfel de pesticid ar trebui să aibă o structură foarte sofisticată. Atenuarea efectelor toxice la om şi la animalele cu sînge cald se poate realiza prin administrarea de amestecuri sinergice, respectiv prin reducerea cantităţii de produs activ. Se poate cita ca exemplu utilizarea unor erbicide, ca: atrazinul, simazinul, monuronul şi 2,4-D, care măresc toxicitatea parationului, a diazinonului, a carbofuranului, a DDT-ului şi a dieldrinului asupra muştelor [12].

De asemenea, în S.U.A., se studiază efectele sinergetice, prin aplicarea pe teren de bacili şi clordimeform. S-a constatat că prin aceste tratamente unele potenţează sensibil efectul celuilalt.

Se utilizează, de asemenea, introducerea pesticidului în microcapsule (fixarea pesticidului pe o matrice, respectiv pe suprafaţa unor polimeri), care permit eliberarea treptată a pesticidului în sol.

Prin folosirea unor cantităţi reduse de pesticide pentru controlul unor insecte în hrana cărora au fost introduse cantităţi mici de coloranţi fotosensibili s-au obţinut rezultate promiţătoare [12]. Aplicarea de către unii agricultori a aşa-numitelor tratamente de „asigurare" a dus la apariţia unor forme rezistente la insecte, persistenţa unor reziduuri în recolte şi, în unele cazuri, concentrarea acestora în unele alimente.

Pe baza experienţei acumulate în ultimele trei decenii s-a ajuns la practicarea „luptei integrate" împotriva dăunătorilor. Prin această denumire se înţelege o concepţie de combatere a dăunătorilor bazată pe cunoaşterea mediului şi a dinamicii populaţiilor de insecte prezente. „Lupta integrată" pune în mişcare, în afara reglementărilor naturale, toate tehnicile şi metodele adecvate, compatibile şi posibile, pentru a menţine populaţiile de dăunători sub nivelul la care ar putea cauza daune economice. Cu alte cuvinte, este vorba de a împiedica insectele dăunătoare de a provoca mari pagube culturilor.

În ceea ce priveşte „studiul populaţiei" se precizează că este bine să se pună la punct metode pe bază

de probe chiar pe teren, de exemplu prin folosirea substanţelor atractante sau a metodelor fizice şi biologice [1, 13].

În tabelul 5 se prezintă metodele care pot contribui la „lupta integrată", care constă în [1]:

1. Avizarea utilizării pesticidelor de către specialişti, în funcţie de gradul de infestare şi pe baza unui plan de acţiune.

2. Creşterea utilizării de insecticide selective şi mai puţin persistente, mai ales acolo unde este vorba de alimente.

3. Dezvoltarea şi utilizarea de varietăţi de culturi rezistente la atacul insectelor. Se va ţine seamă de faptul că insectele se pot adapta la noile condiţii de mediu şi pot apărea tulpini rezistente.

4. Relansarea unor practici agricole vechi şi dezvoltarea unora noi. Printre acestea se pot include plivitul mecanic şi noua metodă de control în subsol a rădăcinilor putrede la fasole. Prin această metodă a fost posibil să se dubleze producţia de fasole verde pitică şi de fasole mexicană. O altă metodă este depozitarea cerealelor în atmosfera de dioxid de carbon, pentru a le feri de atacul dăunătorilor, fără a utiliza pesticide. O altă metodă o constituie şi folosirea de „culturi-capcană". De exemplu, lucernă cultivată lîngă culturi de bumbac poate constitui o capcană, care poate prelua bolile culturilor de bumbac.

5. Sporirea metodelor biologice pentru controlul insectelor. Prin lupta biologică se pot reduce sau elimina pagubele cauzate de către insecte, cu organisme vii, ca paraziţii sau prădătorii naturali. În ultimul timp, prădătorii naturali au început să fie utilizaţi pentru controlul unor dăunători. De exemplu, unele tulpini active de *Bacillus thurigienshis* sînt active la fazele larvare ale lepidopterelor. Furnicile roşii distrug insectele ce trăiesc pe seama unor arbori; viespile *Prospaltella perniciosi* combat păduchele de San José etc.

În prezent se experimentează, în vederea introducerii în practică, unii viruşi patogeni ai insectelor şi microbi. Acest mod de a combate insectele are un efect practic şi economic.

6. Sporirea metodelor de sterilizare a insectelor. Această tehnică implică sterilizarea unui număr mare dintr-un singur sex al insectelor, în felul acesta nemaifiind posibilă înmulţirea. Metoda este promiţătoare, dar pînă în prezent nu s-a aplicat decît la un număr restrîns de insecte.

7. Utilizarea largă a feromonilor şi hormonilor juvenili, care influenţează dezvoltarea insectelor, în special prin efectul larvicid. Aplicarea pe scară largă a acestor produse este frînată, în momentul de faţă, de costul ridicat.

8. Îmbunătăţirea metodelor de condiţionare şi aplicare în scopul reducerii la maximum a răspîndirii de mari cantităţi de pesticide. Dintre aceste metode se poate cita utilizarea de soluţii concentrate de pesticide pentru aplicări cu volum redus (low volume = LV) şi cu volum ultraredus (ultra low volume = ULV), care, împrăştiate cu mijloace aeriene (avioane, helicoptere), reduc considerabil cantitatea de pesticide la 0,3—2,5 l/ha [14—16]. Alte formulări îmbunătăţite sînt pulberile umectabile, concentratele emulsionabile, amestecurile sinergetice, granulele, microgramele, granulele încărcate electrostatic [17] microcapsulele, pastele etc.

**Tabelul 6**

DINAMICA PRODUCŢIEI ŞI A STRUCTURII SORTIMENTELOR DE PESTICIDE ÎN R.S. ROMÂNIA [18]

| Sortimentul | Structura | | Dinamica producţiei 1980/1975 |
|---|---|---|---|
| | 1975 | 1980 | |
| Total pesticide | 100 | 100 | 3,85 ori |
| din care: | | | |
| — insecticide | 55,7 | 35,5 | 2,46 ori |
| — fungicide | 24,7 | 24,0 | 3,75 ori |
| — erbicide | 14,8 | 38,4 | 9,9 ori |
| — diverse | 4,8 | 1,1 | 1,6 ori |

9. Datorită instalării rezistenţei la pesticide la unele specii de insecte şi buruieni şi pentru a nu se mări doza de tratament, ceea ce ar avea ca rezultat instalarea rezistenţei la un număr mai mare de dăunători şi creşterea pericolului de poluare, se foloseşte rotaţia sau utilizarea de amestecuri de insecticide sau erbicide.

10. Îmbunătăţirea tehnicilor de supraveghere. Dintre acestea se menţionează mai ales, fotografierea aeriană, care poate detecta prezenţa şi întinderea zonei de infestare cu unele insecte, de exemplu lăcuste, ţînţari, etc., în special la citrice.

În ţara noastră, fabricarea pesticidelor va cunoaşte, alături de celelalte sectoare ale industriei chimice, o mare dezvoltare. Programul elaborat pe baza Directivelor Congresului al XI-lea al P.C.R. aprobat de Comitetul Politic Executiv al C.C. al P.C.R. se referă la asigurarea tuturor culturilor cu pesticidele necesare pentru combaterea dăunătorilor. În Programul de protecţie a plantelor elaborat de Ministerul Agriculturii şi Industriei Alimentare şi Ministerul Industriei Chimice se prevede ca în 1980 Ministerul Industriei Chimice să asigure peste 90% din necesarul intern de pesticide. În anul 1980 se vor produce de 3 ori mai multe pesticide decît în 1975, din care de 4 ori mai multe erbicide [18].

În tabelul 6 se înfăţişează dinamica producţiei şi a structurii pesticidelor din ţara noastră pînă în 1980 [18].

În ţara noastră, omologarea pesticidelor se face de către Comitetul Interdepartamental pentru Pesticide şi se bazează pe testarea biologică în laborator, în seră şi pe teren.

Legislaţia sanitară din ţara noastră a introdus în ultimii ani toleranţe severe în ceea ce priveşte remanenţa unor reziduuri de pesticide organoclorurate şi pe bază de mercur în produsele alimentare. Aceste pesticide cunosc o scădere accentuată, în următorii ani, dezvoltîndu-se în schimb fabricarea unor produse noi, cu efect biologic superior şi toxicitate redusă faţă de mamifere şi remanenţă în sol, cum sînt: insecticidele organofosforice şi carbamice, erbicidele *s*-triazinice, fungicidele nepoluante etc.

Pentru evitarea poluării mediului înconjurător, a acumulării de reziduuri în sol, plante, alimente de consum, a distrugerii entomofaunei, s-au luat următoarele măsuri [19]:

— depistarea dăunătorilor, a bolilor şi a buruienilor, care provoacă pierderi în culturile agricole,

păduri şi păşuni, a zonei lor de răspîndire şi suprafeţele care vor fi tratate pe fiecare cultură;

— stabilirea pe culturi a unor variante de combatere pentru dăunători, boli de plante şi buruieni, avîndu-se în vedere reducerea treptată, pînă la total, a produselor ce prezintă remanenţă totală în sol sau plante şi toxicitate mare pentru om, mamifere şi insecte folositoare;

— realizarea unui mare număr de sortimente care permit folosirea ciclică a unor pesticide, pentru a se putea combate apariţia rezistenţei faţă de produsul respectiv;

— realizarea unor forme de condiţionare moderne, ca: pulberi umectabile, concentrate emulsionabile, produse de stropit cu volum redus şi ultraredus, care să permită administrarea acestora cu mijloace aeriene şi reducerea cantităţilor folosite la hectar, cu implicaţii favorabile privind preţul tratamentelor şi reducerea reziduurilor toxice din sol, sporirea selectivităţii şi micşorarea posibilităţilor de intoxicare acută şi cronică a lucrătorilor din sectoarele de transport, manipulare şi aplicare a pesticidelor;

— se va trece la înlocuirea treptată a pulberilor cu granule, microgranule, microcapsule, paste etc.;

— realizarea unor amestecuri de diferite produse, care pot asigura combaterea mai multor dăunători, buruieni sau boli cu un singur tratament;

— realizarea unor produse pentru uz igienico-sanitar fabricate pentru diverse scopuri de utilizare, ca: benzi impregnate, sprayuri, obiecte decorative etc;

— dezvoltarea cercetărilor privind obţinerea pesticidelor din generaţia a treia (piretrine sintetice, insecticide bacteriene, insecticide hormonale, atractanţi, repelenţi, chemosterilizanţi etc.).

**Bibliografie**


1. QUELLETTE, H. P. şi KING, J. Chem-Week **118**, nr. 25, 1976, p. 27.
1. JOHNSON, O. Chem-Week, **109**, nr. 25, 1972, p. 33.
3. JOHNSON, O. Chem, Week, **109**, nr. 26, 1972, p. 17.
4. AVRAM, M. Antidăunători, Ed. Acad., R.S.R., Bucureşti 1974.
5. * * * Prospect Nippon Soda Agricultural Chemicals.
6. * * * Brevet R.F.G. 2201063, 1973.
7. * * * Prospect Afugan, Hoechst.
8. * * * Chem. Age, 1976, p. 11.
9. CARTER, P. A., LEONTIEF, W. şi PETRI, P. Viitorul economiei mondiale, Ed. Ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1977.
10. * * * Europ. Chem. News, 8 iul. 1977, p. 25.
11. COCIAŞU, C. A. şi HALUNGA, E. Rev. Chim. **29**, nr. 12, 1978, p. 1129
12. * * * Antidăunători pentru uz casnic — Informare I.C.E. — Petrolexport, Marketing, 1976.
13. * * * Nouvelle Agence de Presse, 2 sept., 1974.
14. RADU, M. Rev. Chim. **27**, nr. 12, 1976, p. 1 038.
15. * * * Prospect Aplication ULV pour pesticides Hoechst.
16. POPA, C. şi DRIMUŞ, R. Prognoza industriei chimice pe plan mondial. Pesticide. Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, 1972.
17. * * * Rev. Chim. **28**, nr. 2, 1977, p. 194.
18. FLORESCU, M. Tendinţe în dezvoltarea industriei chimice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1977.
19. COCIAŞU, C. A. şi HALUNGA, E. Lucrare prezentată la Consfătuirea pe ţară cu tema „Probleme ridicate de poluarea mediului prin pesticide şi fertilizanţi". Drobeta-Turnu Severin, 30—31 oct., 1976.


* * *

# recenzie

T. TÖRÖK, J MIKA, E. GEGUS: Emission Spectrochemical Analysis. **Analiza spectrochimică de emisie.** Ed. Akademiai Kiadó, Budapesta, 1978, 670 pag.

Această lucrare este o completare la cartea „Analytical Emission Spectroscopy-Fundamentals" scrisă de profesor, J. Mika şi T. Török şi apărută în cadrul aceleiaşi edituri în anul 1973.

Autorii tratează în volum majoritatea aspectelor de ordin practic legate de analiza spectrochimică de emisie, prezentînd în capitolele cărţii, sistematic, pe baza principiilor fundamentale ale spectroscopiei, aspectele aplicative ale analizei. Un prim capitol este destinat preparării probelor făcîndu-se referiri ample la metale şi aliaje, substanţe solide neconductibile, substanţe lichide, soluţii şi gaze. Pentru fiecare tip de materiale sînt indicate problemele implicate în realizarea şi utilizarea probelor-standard şi a materialelor de referinţă.

Sursele de radiaţie constituie obiectul capitolului următor. Sînt descrise şi prezentate totalitatea aspectelor de ordin practic privind sursele de radiaţie pentru investigarea probelor metalice, ale solidelor, soluţiilor şi gazelor.

Sînt discutaţi parametrii experimentali care afectează intensitatea liniilor spectrale. De asemenea se prezintă corelaţiile dintre concentraţia şi raportul intensităţii liniilor spectrale, rolul condiţiilor de excitare, rolul caracteristicilor fizice şi chimice ale probei.

Capitolul V este destinat analizei spectrografice. Sînt expuse mai întîi tehnicile generale de lucru în analiza spectrografică, inclusiv prelucrarea plăcilor şi filmelor utilizate. Se trece apoi în revistă totalitatea problemelor ridicate de analiza spectrografică, de la principiile de bază, pînă la realizarea unei determinări pentru detectarea, analiza semicantitativă şi evaluarea cantitativă prin spectrografie. Dintre aceste trei direcţii, sînt dezvoltate foarte amplu operaţiile de bază în evaluarea cantitativă şi implicit descrierea instrumentelor folosite. După o serie de instrucţiuni necesare în efectuarea analizei spectrografice a oţelurilor, a mai multor tipuri de aliaje şi materiale neconductoare, capitolul se încheie cu modalităţile de amplasare şi organizare a laboratoarelor de spectrografie.

Capitolul VI. se ocupă de analiza spectrometrică, urmînd o sistematizare a materialului asemănătoare capitolului anterior. Se tratează despre problemele fundamentale, principiile echipamentelor spectrometrice, evaluarea spectrometrică, alegerea condiţiilor experimentale optime şi aplicarea practică a metodelor analitice, compararea rezultatelor spectrometrice şi spectrografice şi în final instalarea şi organizarea laboratoarelor spectrometrice.

Analiza spectroscopică vizuală face obiectul capitolului VII, în care, după prezentarea domeniului de aplicaţii ale metodei şi prepararea probelor de analiză sînt descrise tipurile de spectroscoape şi principiile metodelor de evaluare. Pentru analiza oţelurilor, aliajelor de aluminiu, aliajelor de cupru, a altor aliaje şi a materialelor neconductoare sînt descrise tehnicile spectroscopice. Şi acest capitol prezintă modul de organizare a laboratoarelor de analiză spectroscopică. Un capitol de o deosebită importanţă tratează în final calculul erorilor. Sînt prezentate clar şi într-un mod eficient atît principiile fundamentale cît şi modalităţile de aplicare a calculului erorilor la determinările spectrale.

Volumul este completat cu numeroase tabele de constante fizico-chimice, lungimi de undă pentru analiza spectrografică calitativă, perechi de linii homoloage pentru analiza spectrografică semicantitativă, tabele numerice pentru analiza cantitativă, tabele pentru analiza spectroscopică vizuală şi tabele necesare în calculul erorilor.

Deşi lucrarea se situează la un nivel ştiinţific ridicat, prezentarea raţională a problematicii şi stilul foarte clar fac posibilă o lectură uşoară şi eficace. Un index al noţiunilor importante dă posibilitatea unei consultări mai rapide.

Valoarea ştiinţifică a cărţii, bogăţia materialului informaţional, şi stilul clar fac din lucrarea profesorilor Török, Mika şi Gegus un tratat de analiză spectrală de o deosebită utilitate atît pentru specialiştii şi cadrele didactice din domeniul chimiei analitice, cît şi pentru analiştii din laboratoarele uzinale şi studenţi.

C. LUCA

NICOLAE BĂRBULESCU
ION SEBE

# γ-Hidroxiamine. Scindarea reductivă a 3-aril-5-spirociclobutil-Δ²-izoxazolinelor

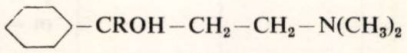
D.C. 547.238

**The paper presents the synthesis and the physico-chemical study of some new γ-hydroxyamines by the reductive splitting with lithium and aluminium hydride of a series of 3-aryl-5-spirocyclobutyl-Δ²-izoxazolines. The analyse of the IR spectra of the synthesised γ-hydroxyamines shows a shift of the hydroxyl group absorption to the range of 3300–3400 $cm^{-1}$ due to the intra and intermolecular bands. The RMN spectra of the synthetised γ-hydroxyamines have a unique signal δ (OH, $NH_2$) at δ ~ 3.4 p.p.m. probably due to the steric agglomeration that could determine a deformation of the hydrocarbon chain so that the protons of the OH and $NH_2$ groups are in the screening con of the phenil nucleus. From the possible components of the synthetised γ-hydroxyamines the treo isomer is obtained, which is more stable thermodynamically.**

În foarte multe plante utilizate în scopuri medicinale se recunosc hidroxiamine fie în stare liberă, fie sub formă de esteri. Hidroxiaminele posedă proprietăţi anestezice, antispasmolitice, antihistaminice, anticorosive, antifouliug etc.

Proprietăţile fiziologice remarcabile ale majorităţii hidroxiaminelor au orientat foarte mult cercetările spre studiul lor. Multe medicamente sintetice, ca: procaina, stovaina, apothesinul, butinul etc., conţin grupări aminoetanolice sau aminopropanolice.

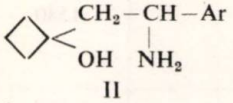
Unii autori [1] au arătat că hidroxiaminele terţiare posedă proprietăţi farmacologice superioare celor primare şi secundare. γ-Hidroxiaminele terţiare de tipul (I) sînt medicamente folosite în tratamentul bolii Parkinson [2].



(I)

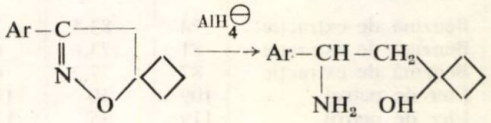
$R$ = Ar, Alc

Pare interesant de văzut comportarea farmacologică a γ-hidroxiaminelor terţiare de tipul (II), ce conţin în moleculă un ciclu saturat de patru atomi, iar gruparea hidroxil este ataşată la unul din atomii de carbon ai ciclului:



II

În această lucrare se descrie obţinerea unei serii de γ-hidroxiamine de tipul (II) prin scindarea reductivă cu hidrură de litiu şi aluminiu [3] a ciclului izoxazolinic conţinut în molecula ciclobutan-5-spiro-3-aril-Δ²-izoxazolinelor (III) [4] conform schemei de reacţie 1:



II Ar = $C_6H_5-$

III Ar = (m)Cl$-C_6H_4-$

IV Ar = (p)Cl$-C_6H_4-$

V Ar = (m)$NO_2-C_6H_4-$

VI Ar = (p)$NO_2-C_6H_4-$

Schema 1

## Partea experimentală

*Sinteza γ-hidroxiaminelor (II—VI)*

Hidroxiaminele (II—VI) au fost obţinute în acelaşi mod, şi anume: într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent ascendent, avînd tub cu clorură de calciu sic şi pîlnie de picurare, se introduc 0,1 moli hidrură de litiu şi aluminiu în 200 ml, eter etilic anhidru, şi prin pîlnia de picurare se adaugă, timp de 1/2 oră, cu agitare, 0,02 moli Δ²-spiroizoxazolină (III) dizolvată în eter etilic anhidru. La obţinerea γ-hidroxiaminelor (V) şi (VI) Δ²-spiroizoxazolinele corespunzătoare se dizolvă în benzen anhidru, datorită solubilităţii lor reduse în eter. În aceste cazuri, reducerea se realizează în amestec de eter — benzen, în raport 3 : 7. După aceea se refluxează cu agitare timp de 6 ore. Amestecul de reacţie se descompune la 0°C cu metanol şi apă.

Precipitatul anorganic se filtrează la trompă şi se mai extrage încă odată cu eter prin refluxare, timp de o oră. Extractele eterice se unesc şi se distilă pe baie de apă pînă aproape de sec, după care se dis-

tilă la trompă pînă la sec. După distilare se obţin precipitate sau uleiuri, care la răcire puternică precipită.

*Sinteza clorhidraţilor γ-hidroxiaminelor (II—VI)*

Clorhidraţii γ-hidroxiaminelor (II—VI) se obţin prin saturarea soluţiei eterice sau cloroformice pentru γ-hidroxiaminele (V) şi (VI), cu acid clorhidric gazos şi filtrarea cristalelor formate.

*Sinteza picraţilor γ-hidroxiaminelor (II—VI)*

Se dizolvă 0,05 moli acid picric în 5 ml alcool metilic, peste care se adaugă 0,05 moli γ-hidroxiamină. Se încălzeşte la fierbere, după care prin răcire cristalizează picratul sub formă de cristale galbene.

*Sinteza bazelor Schiff*

Într-un balon cu refrigerent ascendent, avînd tub cu clorură de calciu sic., se introduc 0,05 moli γ-hidroxiamină dizolvată în 200 ml eter etilic anhidru, peste care se adaugă 0,05 moli *p*-dimetilaminobenzaldehidă şi 0,025 moli clorură de zinc anhidră şi se lasă mai multe zile. Se obţin cristale galbene, care se purifică prin cristalizări fracţionate din alcool-apă. Baza Schiff a γ-hidroxiaminei (III) are *t.t.* = = 153°C, şi se obţine cu randament de 55%, iar a γ-hidroxiaminei (III) are *t.t.* = 164°C şi randamentul este 50%. Spectrele de rezonanţă magnetică nucleară au fost înregistrate cu un spectrometru Varian $A_{60-A}$, iar spectrele în infraroşu au fost înregistrate cu un spectrometru Specord.

Cromatografia în strat subţire a γ-hidroxiaminelor sintetizate a fost făcută pe suport de silicagel, folosind ca eluent benzenul, iar ca revelator — vaporii de iod.

## Rezultate obţinute şi interpretarea lor

γ-Hidroxiaminele (II—VI) au fost caracterizate pe cale chimică prin sinteza clorhidraţilor şi picraţilor. De asemenea, au fost sintetizate bazele Schiff ale γ-hidroxiaminelor (II) şi (IV) cu *p*-dimetil[aminobenzaldehida].

**Tabelul 1**

CARACTERIZAREA γ-HIDROXIAMINELOR (II—VI) ŞI A DERIVAŢILOR LOR

| Compus nr. | Solvent de recristalizare | *T.t.*, °C | η, % | N, % | | Cl, % | | Clorhidrat | | Picrat |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | calculat | găsit | calculat | găsit | solvent de recristalizare | *T.t.*, °C | *T.t.*, °C |
| II | Benzină de extracţie | 74 | 83,5 | 7,32 | 7,16 | — | — | eter | 171 | 185 |
| III | Benzină de extracţie | 81 | 73,6 | 6,20 | 6,41 | 15,07 | 15,28 | eter + acetonă | 183 | 195 |
| IV | Benzină de extracţie | 87 | 77,2 | 6,20 | 6,60 | 15,07 | 15,39 | eter | 191 | 205 |
| V | Eter de petrol | 109 | 40 | 11,9 | 12,34 | — | — | eter | 212 | 222 |
| VI | Eter de petrol | 119 | 35 | 11,9 | 12,25 | — | — | eter | 224 | 234 |

**Tabelul 2**

PRINCIPALELE VIBRAŢII CARACTERISTICE ÎN IR ŞI SEMNALELE RMN ALE COMPUŞILOR (II—VI)

| Compus nr. | Vibraţii aril | Vibraţii $>CH_2$ | Vibraţii $>CH$ | ν OH | ν $NH_2$ | ν C—Cl | ν $NO_2$ | Semnale RMN δ p.p.m. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| II | 685, 704, 1055<br>1090, 1153,<br>1530, 3090 | 1455<br>2910 | 2910 | 3300 | 895<br>1280<br>3300 | — | — | s = 7,25<br>q = 4,05<br>s = 3,39<br>m = 1,3—2,3 |
| III | 845, 1008<br>1060, 1160<br>1190, 1240<br>1490, 1540<br>3090 | 1462<br>2930 | 2930 | 3310 | 895<br>1290<br>3310 | 1465 | — | m = 7,25<br>q = 4,15<br>s = 3,35<br>m = 1,2—2,3 |
| IV | 845, 1010<br>1059, 1160<br>1190, 1240<br>1540, 3090 | 1462<br>2930 | 2930 | 3310 | 895<br>1290<br>3310 | 1465 | — | s = 7,3<br>q = 4,1<br>s = 3,4<br>m = 1,3—2 |
| V | 690, 735<br>1060, 1100<br>1170, 1490<br>1540, 1595 | 1430<br>2945 | 2920 | 3450 | 860<br>1295<br>3450 | — | 1350<br>1540 | m = 7,3<br>q = 4,1<br>s = 4,1<br>m = 1,3—2,3 |
| VI | 690, 735<br>1060, 1100<br>1170, 1490<br>1540, 1595<br>3090 | 1430<br>2945 | 2920 | 3450 | 860<br>1295<br>3450 | — | 1350<br>1540 | m = 7,3<br>q = 4,1<br>s = 3,4<br>m = 1,3—2,3 |

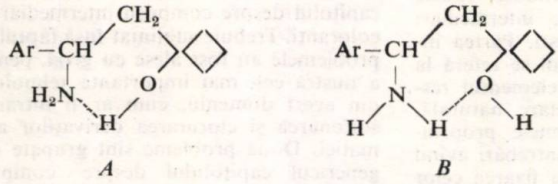
Deoarece γ-hidroxiaminele (II—VI) sînt insolubile în apă, clorhidraţii oferă posibilitatea utilizării lor în scopuri farmacologice.

Caracterizarea γ-hidroxiaminelor (II—VI) este redată în tabelul 1.

Puritatea compuşilor sintetizaţi a fost dovedită prin cromatografie în strat subţire. Structura a fost dovedită prin spectroscopie în IR şi RMN.

În spectrele în IR ale γ-hidroxiaminelor (II—VI) (tabelul 2) se observă dispariţia benzii corespunzătoare vibraţiei legăturii C = N din ciclul izoxazolinic de la aproximativ 1 600 $cm^{-1}$ şi apariţia benzilor caracteristice grupărilor hidroxil şi amină la ~ 3 300 $cm^{-1}$. În astfel de compuşi sînt posibile legături de hidrogen intra- şi intermoleculare. Tăria legăturilor de hidrogen intramoleculare, care depinde, printre alţi factori, de natura atomilor care se leagă, dimensiunea „ciclului" rezultat şi efectele de rezonanţă posibile, se caracterizează printr-o deplasare a benzii de absorbţie în infraroşu a grupării hidroxil „libere" de la aproximativ 3 600 $cm^{-1}$ spre lungimi de undă mai mari [5].

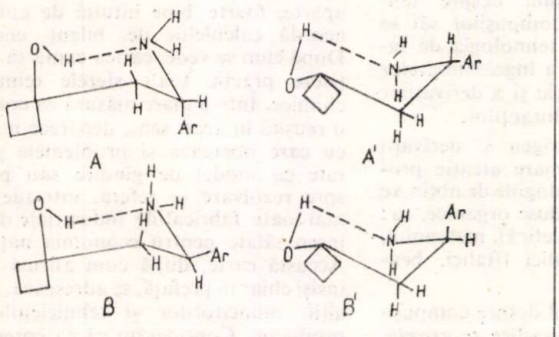
Benzile de frecvenţă mai joasă observate în spectrele compuşilor (II—VI) pot fi atribuite legăturilor de hidrogen intermoleculare care persistă în soluţie diluată de $CCl_4$. Deoarece măsurătorile în infraroşu au fost efectuate la concentraţii la care γ-hidroxiaminele se prezintă în formă monomeră, este foarte probabil ca benzile hidroxilului observate la 3 300—3 400 $cm^{-1}$ să fie datorate legăturii de hidrogen intramoleculare. Chelatizarea γ-hidroxiaminelor (II—VI) poate avea loc pe calea *A* sau *B*.



*A* *B*

În cazul structurii *B* este de aşteptat ca în spectre să apară picul ce indică gruparea hidroxil liberă. În spectre nu se observă benzile corespunzătoare hidroxilului liber şi, prin urmare, structura *B* este exclusă.

Ignorînd conformaţiile cu o energie mai mare, se poate considera următoarele conformaţii scaun pentru γ-hidroxiaminele (II—VI), conform schemei 2:



Schema 2
Reprezentarea spaţială a γ-hidroxiaminelor (II—VI).

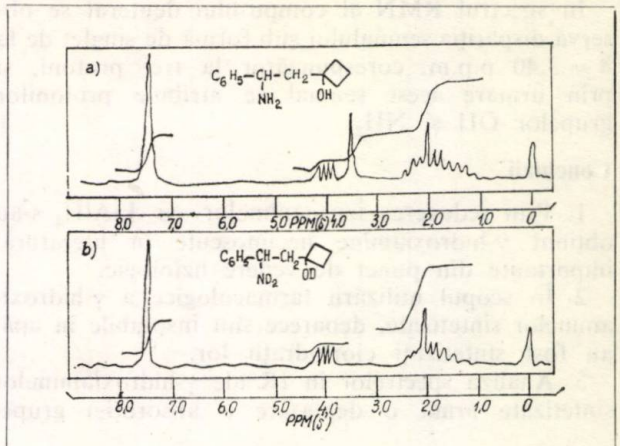


Fig. 1. Spectrul RMN al 1-(β-fenil-ß-amino)-etilciclobutanolului în $CCl_4$ înainte *a)* şi după deuterare *b)*. Standard intern TMS.

Este normal să se considere conformerul *A* mai stabil decît *A'*, primul avînd interacţiuni sterice mai puţin severe, datorită substituenţilor inelului.

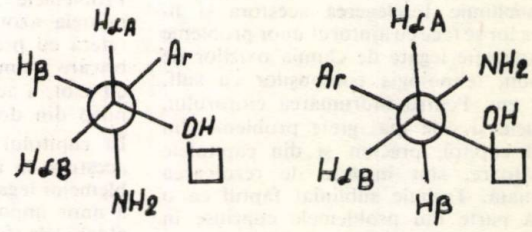
Acelaşi lucru se poate spune şi despre perechea *B*—*B'*, *B* fiind mai stabil. Dintre conformerii *A* şi *B* cel mai probabil este conformerul *B*, întrucît acesta are gruparea Ar care ar putea interacţiona cu atomii vecini în poziţie ecuatorială.

Studiul RMN nu a putut fi făcut la diluţie mare, şi prin urmare nu s-au putut studia deplasările protonilor din grupările OH şi $NH_2$ pentru a se evalua proporţiile legăturilor intramoleculare. De aceea, a fost examinat numai aspectul grupărilor $CH_2$ şi CH.

Compuşii (II—VI) dau un semnal unic δ (OH, $NH_2$) la δ ~ 3,4 p.p.m. Acest lucru se poate explica prin aglomerarea sterică, care provoacă o deformare a lanţului, astfel încît protonii grupelor OH şi $NH_2$ se află în conul de ecranare al nucleului fenilic.

În spectrele RMN (tabelul 2) ale γ-hidroxiaminelor (II—VI) efectuate în $CCl_4$, semnalul în formă de cvartet la δ ~ 4,05 p.p.m. corespunde unui singur proton şi poate fi atribuit protonului Hβ (fig. 1).

γ-Hidroxiaminele obţinute în urma scindării reductive pot adopta conformaţia eritro sau treo:



Dintre cei doi conformeri, cel mai probabil pare să fie conformerul treo (în concordanţă cu spectrele în IR), întrucît semnalul protonului Hβ apare sub formă de cvartet, ceea ce demonstrează că cei doi protoni Hα nu sînt echivalenţi.

În spectrul RMN al compusului deuterat se observă dispariția semnalului sub formă de singlet de la $\delta = 3{,}40$ p.p.m. corespunzător la trei protoni, și prin urmare acest semnal se atribuie protonilor grupelor OH și $NH_2$.

**Concluzii**

1. Prin reducerea izoxazolinelor cu $LiAlH_4$ s-au obținut γ-hidroxiamine necunoscute în literatură, importante din punct de vedere fiziologic.

2. În scopul utilizării farmacologice a γ-hidroxiaminelor sintetizate, deoarece sînt insolubile în apă, au fost sintetizați clorhidrații lor.

3. Analiza spectrelor în IR ale γ-hidroxiaminelor sintetizate arată o deplasare a absorbției grupei hidroxil spre regiunea 3300—3400 $cm^{-1}$, datorită legăturilor intra- și intermoleculare.

4. Spectrele RMN ale γ-hidroxiaminelor studiate dau un semnal unic $\delta(OH, NH_2)$ la $\delta \sim 3{,}4$ p.p.m. probabil, datorită aglomerării sterice care poate provoca o deformare a lanțului, astfel că protonii grupelor OH și $NH_2$ se află în conul de ecranare al nucleului fenilic.

**Bibliografie**


1. CERKASOVA, E. M. și ERCOMAȘVILI, G. S. Obșcei Himii. **33**, nr. 7, 1963, p. 2 106.
2. ADAMSON, D. W., BARETT, P. A. și WILKINSON, S. J. Chem. Soc. **54**, 1949, p. 144; **55** 1950, p. 885.
3. BĂRBULESCU, N. și QUILICO, A. Gazz. Chim. Ital. **91**, 1961, p. 327.
4. BĂRBULESCU, N. și SEBE, I. Rev. Chim. **25**, 1974, p. 695.
5. ZUMWALT, L. și BADGER, R. J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1940, p. 305.


*

# recenzie

**A. LUPU și GH. ȚEPEȘ: Aplicații și probleme de chimie și tehnologie chimică.** Ed. didactică și pedagogică, București, 1978, 182 pag.

Dezvoltarea industriei noastre chimice atrage după sine creșterea neîntreruptă a nevoilor de cadre cu pregătire teoretică și tehnologică temeinică, capabile să conducă utilajele și instalațiile moderne, specifice acestei ramuri de vîrf a economiei naționale.

În acest sens, trebuie admis că orice publicație care poate contribui într-o cît de mică măsură la lărgirea posibilităților de pregătire a cadrelor nu poate fi decît binevenită. O asemenea publicație este cartea cu titlul menționat.

Această lucrare a fost concepută de autori ca un instrument de sistematizare și de fixare a noțiunilor fundamentale de teorie și tehnologie chimică, pentru uzul celor care posedă bagajul general de cunoștințe pe care le oferă manualele școlare. Accentul principal este pus pe problemele de natură tehnologică. Deși în majoritate conținutul lucrării este constituit din probleme propuse spre rezolvare, trebuie subliniată strădunța meritorie a autorilor de a selecta asemenea probleme, care să-l oblige pe cititor să-și rememoreze cunoștințele teoretice de chimie, inclusiv pe cele cu caracter așa-zis descriptiv.

Capitolul introductiv cuprinde noțiuni din următoarele domenii: echilibre chimice, cinetică chimică, termodinamică și termochimie. Înțelegerea acestora și fixarea lor se face cu ajutorul unor probleme de aplicație legate de chimia oxizilor de carbon, tehnologia compușilor cu sulf, azot etc. Pentru îndrumarea cititorului, primele și cele mai grele probleme din acest capitol, precum și din capitolele următoare, sînt însoțite de rezolvarea detaliată. Trebuie subliniat faptul că o bună parte din problemele cuprinse în carte conțin întrebări de definiție a noțiunilor sau de reacții chimice care se propun cititorului, al căror răspuns este întotdeauna prezentat în răspunsul general al problemelor.

Următorul capitol, relativ amplu, este consacrat proceselor chimice și fizico-chimice fundamentale cu care cititorul este familiarizat din manualele de tehnologie chimică generală. Un spațiu însemnat este rezervat expunerii, sub formă de răspunsuri la întrebări, a cunoștințelor generale despre materiile prime de bază din industria chimică (țițeiul, gazul metan, cărbunele, lemnul, sarea etc.) și principalele metode de chimizare a lor. Se insistă asupra fabricării acetilenei din metan, asupra proceselor de piroliză a fracțiunilor petroliere, asupra fabricării unor monomeri pentru industria de cauciuc și altele. O seamă de probleme operează cu soluții întîlnite în practica industrială (de exemplu în industria de fibre sintetice sau cea de coloranți)

În continuare, conținutul cărții este grupat pe categorii de tehnologii referitoare la: sulf și compuși cu sulf, azot și compuși cu azot, oxigen și compuși cu oxigen, compuși halogenați și produse sodice compuși macromoleculari, intermediari și coloranți, compuși micști. Partea introductivă a fiecărui capitol se referă la noțiunile de bază despre elementul respectiv și compușii săi (stare naturală, proprietăți fizice). Problemele propriuzise care urmează conțin întrebări avînd drept scop rememorarea și fixarea celor mai importante proprietăți chimice ale elementelor menționate, precum și elucidarea unora dintre aspectele tehnologiilor de fabricare a cîtorva compuși de uz industrial.

Capitolul privind tehnologia sulfului și a compușilor săi include probleme referitoare la utilizarea sulfului în industria de cauciuc, la fabricarea acidului sulfuric, la recuperarea și refolosirea acidului sulfuric în industria de fibre sintetice, în industria de detergenți și de coloranți. Problemele din capitolul despre tehnologia azotului și a compușilor săi se referă cu precădere la tehnologia de fabricare a amoniacului, a îngrășămintelor cu azot, a acidului azotic și a derivaților nitro din domeniul coloranților.

În capitolul despre oxigen și derivații acestuia se acordă o mare atenție problemelor legate de tehnologiile de obținere a unor importante produse organice, ca: aldehidele (formică și acetică), metanolul, acetona, acizii carboxilici (ftalici, benzoic), esterii (ftalații).

Problemele din capitolul despre compușii halogenați și produsele sodice se axează, în special pe tehnologiile de obținere a clorului, a acidului clorhidric, a carbonatului de sodiu.

Sînt puse în discuție, de asemenea, unele aspecte privind tehnologia de fabricare a clorurii de vinil, a clorderivaților aromatici etc.

În capitolul privind compușii macromoleculari, dată fiind diversitatea acestora și complexitatea tehnologiilor, autorii propun probleme legate, de regulă, de cîte una sau două faze tehnologice mai importante în fabricarea poliolefinelor, polistirenului, rășinilor fenolice, poliuretanilor, cauciucului butadienstirenic, poliacrilonitrilului, poliamidelor și poliesterilor pentru fibre, inclusiv fabricarea firelor și fibrelor sintetice. Ținînd seamă de necesarul mereu crescînd de noi cadre cu pregătire temeinică anume în sectorul compușilor macromoleculari, ar fi fost bine dacă acest capitol ar fi avut o pondere mai însemnată în cuprinsul cărții. Un număr restrîns de probleme alcătuiesc capitolul despre compușii intermediari și coloranți. Trebuie subliniat însă faptul că problemele au fost alese cu grijă, pentru a ilustra cele mai importante tehnologii din acest domeniu, cum ar fi nitrarea, sulfonarea și clorurarea derivaților aromatici. Două probleme sînt grupate sub genericul capitolului despre compușii micști. Ele se referă la clasificarea acestor compuși și la metodele de obținere a acidului lactic.

În sfîrșit, capitolul final este consacrat noțiunilor de bază despre proiectare. Complexitatea problemelor crește gradat, pornindu-se de la criteriile fundamentale ce stau la baza planificării concrete a investițiilor industriale, trecîndu-se la elementele de proiectare tehnologică a unor procese și instalații din ce în ce mai complicate, din diverse domenii (în special tehnologii din industria de fibre sintetice). O atenție, aparte, foarte bine intuită de autori, se acordă calculelor de bilanț energetic. După cum se vede, cartea caută să îmbrățișeze practic toate sferele tehnologiei chimice. Într-o mare măsură ea constituie o reușită în acest sens, deoarece noțiunile cu care operează și problemele prezentate ca model de gîndire sau propuse spre rezolvare se referă, într-adevăr, la mai toate fabricațiile industriale de mare însemnătate pentru economia națională.

Această carte, după cum afirmă autorii înșiși chiar în prefață, se adresează, printre alții, muncitorilor și tehnicienilor din producție. Considerăm că ea corespunde scopului și se va bucura de o mare atenție în rîndurile acestor cadre de specialiști.

I. DIACONESCU

VALERIU VÎNTU
GHEORGHE IVĂNUȘ
GRIGORE POP

# Comportarea cinetică la piroliză a amestecurilor binare *n*-heptan—metilciclohexan, *i*-octan—metilciclohexan și decalina—*n*-dodecan. II*

D. C. 66.092: 541.123.2: 547.592.1

**The binary systems pyrolysis reactions kinetics was studied in the presence of water: methylcyclohexan + n-heptane, methylcyclohexane + isooctane and decalin + n-dodecane. In the case of binary mixtures the results proved a lowering effect of the rate constants values for the overall reaction and the disappearance of n-heptane issoctane and of n-dodecane and in the same time an efect of increasing of the rate constants values for the overall reaction of disappearance of methylcyclohexane and decalin in these mixtures as compared to the rate constants values for the reactions of disappearance at the pyrolysis of these hydrocarbons in pure state. It was also evidenced a modification of the ratios between the rate constants values for the disappearance reactions of some of these hydrocarbons in mixtures and the same ratios at their pyrolysis in pure state as follows:**

$k_{nc} > k_{mcC_6}$ **in pure state, while** $k_{nc_7}$, $_{mcC_6} \ll k_{mcC_6nC_7}$ **in mixture.**

**The variation of the percentage distribution of methane, ethylene, propylene and of butadiene in the reaction products with the initial composition of the studied binary systems — the other conditions being similar — cannot be represented by a simple additivity relation.**

În mod cu totul surprinzător pentru un domeniu clasic, domeniu ce a făcut obiectul unui număr atît de mare de studii fundamentale și de aplicații industriale la scară foarte mare, se cunosc foarte puține lucrări avînd ca obiectiv principal studiul comportării cinetice la piroliză a hidrocarburilor în amestecuri binare sau ternare cu compoziții bine-cunoscute, față de comportarea lor la piroliză în stare pură.

Faptul este cu atît mai surprinzător cu cît în ultimii ani se fac numeroase eforturi de modelare cinetică a proceselor de piroliză a unor fracțiuni relativ largi de benzine, petroluri, motorine, conținînd un număr mare de indivizi chimici, caracterizate numai prin date analitice globale (compoziție procentuală pe clase de hidrocarburi, raport H/C etc.).

Este probabil că datele cinetice de piroliză a unui amestec cunoscut de hidrocarburi vor fi utilizate mai cu seamă la calculele de modelare cinetică a pirolizei, fracțiunilor ușoare — gaze cu un număr mic de indivizi chimici — din punct de vedere metodologic însă astfel de studii își păstrează un interes mai larg.

În acest scop, s-au ales în acest studiu amestecuri binare reprezentative de hidrocarburi, cu număr identic sau apropiat de atomi de carbon, dar făcînd parte din clase diferite: parafine, izoparafine, cicloparafine.

Datorită dificultăților de a se stabili corelații între variația constantelor de viteză și numărul atomilor de carbon — chiar în aceeași serie omologată — de exemplu la *n*-parafine, nu este de așteptat să se stabilească astfel de corelații între termenii cu același număr de atomi de carbon dar din serii omoloage diferite, de aceea așa cum s-a arătat [4], obiectul lucrării este de a pune în evidență un efect de amestec din care să se elimine pe cît posibil influența greutății moleculare.

În tabelul 1 se indică tipurile de amestecuri de hidrocarburi studiate, precum și principalele efecte de amestec semnalate de autorii lucrărilor menționate.

Este evident că la discuția datelor bibliografice citate în tabelul 1 va trebui să se țină seama atît de problemele dificile privind comparabilitatea valorilor numerice pentru parametrii cinetici obținuți prin tehnici experimentale și metode de calcul diferite, cît și cele privind interpretarea și atribuirea semnificației diferențelor constatate. Astfel, se pot semnala unele contradicții între observațiile unora dintre autorii citați, după cum urmează:

— Davis și Farell [31], ajung la concluzia că vitezele reacțiilor de piroliză a amestecurilor de hidrocarburi ușoare sînt independente de concentrația acestora în amestec (pentru amestecurile etan + + propan, etan + butan), în timp ce studiile publicate de Froment și colab. [4, 5], pun în evidență un efect de amestec care variază cu concentrația hidrocarburilor în amestecul inițial.

— Murata și colab. [7], precum și Kubota și colab. [33], susțin că piroliza amestecului etan + + propan nu duce la modificări măsurabile ale vitezelor de reacție ale componenților în amestec față de piroliza lor în stare pură, pe cînd Froment și colab. [4, 5], ajung la concluzii contrare cu privire la piroliza aceluiași amestec.

*** Nota I a apărut în Rev. Chim. **29**, nr. 12, 1978, p. 1123

**Tabelul 1**

AMESTECURI DE HIDROCARBURI STUDIATE

| Nr. crt. | Denumirea amestecului | Efecte de amestec semnalate | Referinţă bibliograf. |
|---|---|---|---|
| 1 | Etan + propan | Modificarea parametrilor cinetici ai reacţiilor de piroliză a hidrocarburilor în amestec faţă de piroliza lor în stare pură. Modificarea distribuţiei produselor de reacţie în amestec faţă de distribuţia produselor de piroliza hidrocarburilor în stare pură. Nu s-a stabilit o corelaţie în funcţie de greutatea moleculară a hidrocarburilor din amestec. | [4,7,26] |
| 2 | Etan + butan | | [5] |
| 3 | Propan + *n*-butan | | [5] |
| 4 | Etan + propan + + *n*-butan | | [8] |
| 5 | *n*-pentan + *n*-hexan + *n*-heptan | | |
| 6 | *i*-butan + neopentan | Se modifică parametri cinetici şi distribuţia produselor în amestec faţă de piroliza în stare pură. Nu s-a putut stabili o corelaţie în funcţie de greutatea moleculară sau structură (gradul de ramificare). | [7] |
| 7 | 2-*m*-butan + 2-*m*-pentan + 2-*m*-hexan | | [8] |
| 8 | Propan-*i*-butan | Pe lîngă modificarea celorlalţi parametri cinetici, valorile constantelor de viteză ale reacţiilor de piroliză a *n*-parafinelor cresc, în timp ce constantele de viteză ale izoparafinelor scad uşor sau rămîn neschimbate în amestec faţă de piroliza acestora în stare pură. Se modifică distribuţia produselor în amestec faţă de distribuţia produselor hidrocarburilor în stare pură. | [7] |
| 9 | Propan-neopentan | | [7] |
| 10 | *n*-butan + *i*-butan | | [5,7,24] |
| 11 | *n*-heptan + *i*-octan | | [19] |
| 12 | 2-*m*-butan + *n*-pentan + 2-*m*-pentan + *n*-hexan + + *n*-hexan + 2-*m*-hexan | | [38] |
| 13 | Etan-ciclohexan | Pe lîngă modificarea celorlalţi parametrii cinetici, valorile constantelor de viteză ale reacţiilor de piroliză a cicloparafinelor cresc considerabil în timp ce constantele de viteză ale *n*-parafinelor scad uşor faţă de piroliza lor în stare pură. Se modifică distribuţia de produse în amestec. | [29] |
| 14 | Propan-ciclohexan | | [29] |
| 15 | *n*-hexan + ciclohexan | | [19] |
| 16 | *i*-octan + ciclohexan | Pe lîngă modificarea celorlalţi parametri cinetici, valorile constantelor de viteză ale reacţiilor de piroliză a cicloparafinelor cresc iar ale izoparafinelor scad în amestec, faţă de piroliza în stare pură. Se modifică distribuţia produselor în amestec. | [19] |
| 17 | *n*-heptan + *i*-octan + ciclohexan | În sistem ternar $n$-$C_7$ + $c$-$C_6$ valorile constantelor de viteză ale reacţiei de dispariţie a ciclohexanului cresc considerabil | [19,28] |
| 18 | 2-metilpentan + *n*-hexan + ciclohexan + 2,4-*d*-*m*-pentan + + *n*-heptan + izooctan | | |

*continuare*

| Nr. crt. | Denumirea amestecului | Efecte de amestec semnalate | Referinţă bibliografică |
|---|---|---|---|
| 19 | Etan + etilenă | În amestecurile de parafine inferioare şi olefine s-a observat o micşorare a valorilor constantelor de viteză ale reacţiilor de dispariţie a *n*-parafinelor şi o mărire a valorilor constantelor de viteză ale reacţiilor de dispariţie a olefinelor, faţă de valorile constantelor de viteză la piroliza acestor hidrocarburi în stare pură. Pe măsură ce greutatea moleculară a parafinelor creşte efectele de amestec scad, deoarece scade ponderea reacţiilor de transfer în lanţ prin intermediul H. | [14] |
| 20 | etan + propilenă | | [14] |
| 21 | etan + izobutenă | | [14] |
| 22 | etan + 1-butenă | | [14] |
| 23 | etan + 1,3-butadienă | | [14] |
| 24 | etan + propan + + (*n* + 1)butan + + (*n* + 1)butene | | [26] |

— Zdonic şi colab. [34, 35], ajung la concluzia că, la piroliza amestecului etan + propan, distribuţia produselor nu este influenţată de prezenţa celuilalt component al amestecului, pe cînd studiile mai recente ale lui Froment şi colab. [4] arată modul cum variază randamentul şi selectivitatea produselor de reacţie în funcţie de compoziţia iniţială a amestecului.

Mai multe date se găsesc în literatură privind piroliza amestecurilor de parafine şi olefine (amestecuri iniţiale sau obţinute la conversii mari ale hidrocarburilor pure), unde marea majoritate a autorilor au pus în evidenţă un fenomen aşa numit de „inhibare". Totuşi, nu în toate cazurile fenomenul de inhibare a putut fi pus în evidenţă, astfel, Illes şi colab. [36] au putut pune în evidenţă un efect de inhibare în cazul pirolizei la conversii mai mult sau mai puţin ridicate ale: *n*-hexanului 2-metil-pentanului, 2,2-dimetil-butanului, 2,4-dimetilpentanului, *n*-octanului şi *i*-octanului, în timp ce pentru ciclohexan, Illes nu a constatat o scădere a constantei de viteză, pe măsură ce gradul de dispariţie a materiei prime creşte. Menţionăm, de asemenea lucrările clasice ale lui Frost [37] în care au fost determinate valorile coeficientului de inhibare pentru: propan, *n*-butan, *i*-octan, *n*-octan şi *n*-dodecan, valori care variază între 0,82 şi 0,95, în timp ce pentru n-hexan nu s-a putut pune în evidenţă un fenomen de inhibare (valoarea coeficientului de frînare fiind egală cu 1).

Probleme particulare de interpretare a rezultatelor sale experimentale ridică Fabuss şi colab. [2], date obţinute prin metode discontinue şi prelucrate prin anumite metode de calcul; se calculează vitezele de reacţie la conversie zero şi se compară valorile astfel obţinute cu acelea care s-ar obţine prin aplicarea metodelor aditive, relativ simple. Autorii [2], ajung astfel la concluzia apariţiei unui fenomen de autoaccelerare în cazul pirolizei ciclohexanului şi metilciclohexanului, care însă nu a putut fi pus în evidenţă prin aceleaşi metode pentru alchil-ciclohexanii superiori, etil-, dietil- sau *terţ*-butil ciclohexan, care prezintă chiar un fenomen de inhibiţie.

Există şi alte lucrări în care părerile cercetătorilor sînt diferite cu privire la inhibarea procesului, ordinul de reacţie, valorile parametrilor cinetici şi metodele de calcul folosite pentru determinarea acestora, aspecte asupra cărora nu se insistă deoarece nu formează obiectul acestei lucrări.

De altfel, aceste neconcordanţe sînt explicabile în bună parte dacă ne gîndim că cercetările sînt dispersate pe o arie foarte largă de probleme cuprinzînd: mecanisme şi modele cinetice de reacţie, distribuţia produselor, determinarea parametrilor cinetici şi efecte de amestec ale hidrocarburilor prezentate în tabelul 1.

Lucrările în care a fost pus în evidenţă un efect de amestec sînt foarte puţine, printre care: Froment şi colab. [5], Murata şi colab. [7, 10], Illes şi colab. [19] şi Lavrovski şi colab. [14]. În celelalte lucrări publicate privind piroliza amestecurilor de hidrocarburi se discută, în special, variaţia distribuţiei de produse cu compoziţia amestecului şi modele matematice pentru determinarea compoziţiei gazelor de reacţie.

Dificultăţile experimentale în realizarea măsurătorilor cinetice pentru amestecurile de hidrocarburi şi, mai ales, interpretarea datelor obţinute sînt mai mari decît în cazul studiilor pe componenţi puri.

Există astfel mai multe posibilităţi de a calcula conversia, selectivitatea, randamentul şi parametrii cinetici ai hidrocarburilor pure în amestec ca şi ai amestecului propriu-zis, care diferă de la un cercetător la altul astfel încît compararea datelor obţinute trebuie făcută cu foarte mare grije şi numai în condiţii experimentale identice sau apropiate.

Comportarea cinetică caracteristică a hidrocarburilor pure în amestec a fost pusă în evidenţă de majoritatea cercetătorilor prin determinarea parametrilor cinetici în amestec, la concentraţii iniţiale variabile ale componenţilor puri, şi compararea acestora cu parametrii cinetici determinaţi la piroliza hidrocarburilor în stare pură.

Principalele concluzii care se desprind din lucrările citate în tabelul 1, sînt următoarele:

Printre lucrările în care se evidenţiază un efect de amestec, se menţionează cele publicate de Froment şi colab. [5], pentru amestecuri binare de n-parafine cu greutăţi moleculare diferite: etan + propan, etan + *n*-butan şi propan + *n*-butan.

Potrivit datelor publicate pentru aceste amestecuri se constată o scădere importantă a constantei vitezei de reacţie a etanului în amestec, faţă de cazul în care este pirolizat în stare pură, în timp de constanta vitezei de descompunere a propanului creşte uşor.

Pentru amestecul de etan + *n*-butan se constată de asemenea o importantă scădere a constantei vitezei de reacţie a etanului, în timp ce constanta vitezei de reacţie a *n*-butanului creşe semnificativ.

În cazul amestecului propan + *n*-butan, se constată un fenomen cu totul diferit de celelalte cazuri menţionate; atît constanta vitezei de reacţie a propanului cît şi a n-butanului sînt mai mici în amestec decît în cazul în care fiecare component ar fi pirolizat în stare pură.

Dintre amestecurile de *n*-parafine şi *i*-parafine studiate se menţionează: *n*-butan + *i*-butan [5] pentru care se constată o creştere a constantei de viteză pentru *n*-butan, pe măsură ce proporţia de *i*-butan în amestecul iniţial creşte.

Amestecurile de parafine (*n* + 1) şi cicloparafine au făcut obiectul mai multor studii cinetice, prin care se menţionează lucrările lui Illes şi colab. [19], care s-au ocupat de amestecurile binare: *n*-heptan + ciclohexan şi *i*-octan + ciclohexan.

Se remarcă un efect de amestec care conduce la concluzia că prezenţa ciclohexanului determină scăderea vitezei de reacţie a *n*-heptanului şi a *i*-octanului, în timp ce prezenţa *n*-heptanului scade uşor viteza de reacţie a *i*-octanului şi creşte considerabil pe cea a ciclohexanului.

Creşterea importantă a vitezei de dispariţie a ciclohexanului în amestec cu *n*-parafine şi *i*-parafine a fost atribuită rolului de iniţiatori pe care-l au radicalii liberi generaţi de *n*-parafine.

Studiul amestecurilor de *n*-parafine şi olefine făcut de Lavrovski şi colab. [14] şi cel publicat de Ferrara şi colab. [40], au scos în evidenţă un efect de inhibare datorat olefinelor formate —în special propilena — asupra vitezei de dispariţie a *n*-parafinelor prezente. Autorii ajung la concluzia că hidrocarbura cea mai reactivă joacă rol de accelerator, iar cea mai puţin reactivă, rol de inhibitor a procesului de dispariţie a celei de a doua componente a amestecului.

Din studiul datelor de literatură a rezultat că nu s-a putut încă stabili o corelaţie între masa moleculară şi structura hidrocarburilor şi modul cum se modifică parametrii cinetici ai acestora la piroliza în amestec.

În ceea ce priveşte propunerea unor scheme de mecanism de reacţie, pentru piroliza unor amestecuri de componenţi puri pot fi citate lucrările lui Sundaram şi Froment pentru: etan + propan [38] etan + propan + *n*-butan [39], Illes pentru *i*-butan + *n*-butan [24], Lavrovski şi colab. pentru amestecuri de etan + olefine [14] şi alţii.

## Partea experimentală

În lucrare se prezintă rezultatele determinărilor cinetice obţinute la piroliză, în prezenţa vaporilor de apă, a trei amestecuri binare: *n*-heptan + metilciclohexan, *i*-octan + metilciclohexan şi decalină + *n*-dodecan.

Materiile prime, tehnica experimentală şi metodele de analiză utilizate au fost descrise într-o lucrare anterioară [32], privind cinetica pirolizei hidrocarburilor pure.

Prin folosirea metodelor de cromatografie-spectrometrie de masă efectuate la Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti şi Universitatea din Cluj-Napoca s-a demonstrat că, în condiţiile de lucru utilizate, cantităţile de metilciclohexan care se găsesc în produsele de reacţie de la piroliza *n*-heptanului şi *i*-octanului în stare pură şi de *n*-heptan şi *i*-octan la piroliza ciclohexanului în stare pură sînt mai mici de 0,1%, astfel încît conversiile componenţilor individuali în amestec au putut fi calculate din bilanţul de materiale, fără corecţii.

Proporţia de metilciclohexan în amestec cu *n*-heptanul şi *i*-octanul a fost de 25, 50 şi 75% moli, iar de *n*-dodecan în amestec cu decalina a fost de 30, 55 şi 75% moli.

Timpul de staţionare, temperatura şi conversiile au fost astfel alese încît să corespundă condiţiilor în care au fost studiate şi hidrocarburile individuale.

Ţinînd seama că benzina de distilare atmosferică cu interval de fierbere 60—180°C conţine aproximativ 20% *n*-parafine $C_6$-$C_7$-$C_8$ şi 50% *i*-parafine şi naftene $C_6$-$C_7$-$C_8$ (alături de 15% hidrocarburi aromatice monociclice BTX şi $C_9$, care rămîn practic netransformate în condiţiile reacţiilor de piroliză, rezultă că peste 85% din hidrocarburile care reacţionează sînt parafine şi naftene $C_6$-$C_9$ şi deci, amestecurile *n*-heptan, *i*-octan şi metilciclohexan constituie modelul cel mai apropiat pentru caracterizarea comportării în procesul de piroliză a materiilor prime lichide cu intervalul de distilare în domeniul benzinelor.

Conversia amestecului a fost calculată atît cu relaţia lui F r o m e n t [5] cît şi prin metoda adoptată de autori, care se bazează pe efectuarea unui bilanţ per atom gram de carbon şi care conduce la rezultate apropiate de prima metodă menţionată.

Pentru a caracteriza viteza de reacţie a amestecurilor binare şi pentru a permite compararea constan-

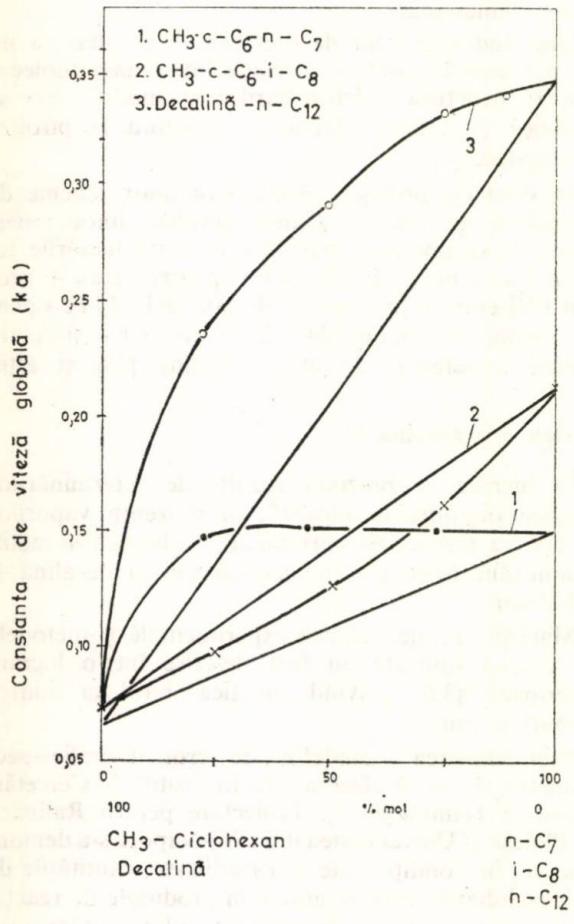



Fig. 1. Valorile constantei vitezei globale de reacţie pentru diferite compoziţii ale amestecului iniţial de hidrocarburi:
*1* — metilciclohexan — *n*-heptan; *2* — metilciclohexan — *i*-octan; *3* — decalină—*n*-dodecan.

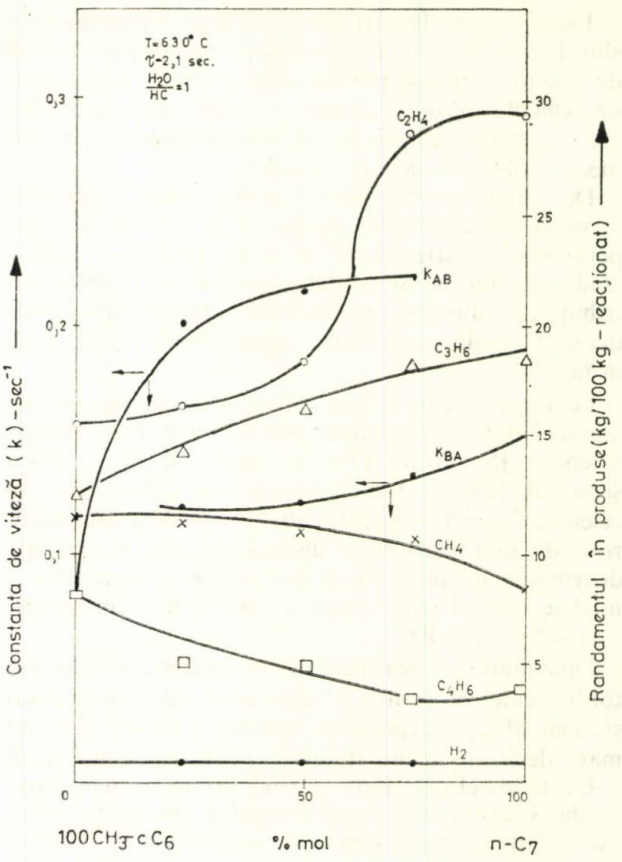



Fig. 2. Valorile constantelor de viteză şi ale randamentului în produse la piroliza amestecului metilciclohexan—*n*-heptan.

telor vitezelor de reacţie a hidrocarburilor în stare pură şi în amestec, au fost folosite relaţiile clasice:

$$k_{A,\,B} = \frac{2{,}3025}{\tau_e} \log \frac{1}{1 - x_A} \tag{1}$$

$$k_{B,\,A} = \frac{2{,}3075}{\tau_e} \log \frac{1}{1 - x_B} \tag{2}$$

$$k_a = \frac{2{,}3025}{\tau_e} \log \frac{1}{1 - x_a} \tag{3}$$

$$x_a = A \cdot X_A + B X_B \tag{4}$$

## Rezultate şi discuţii

În etapa actuală a lucrărilor a fost studiată cinetica pirolizei a trei sisteme binare: *m*-ciclohexan + *n*-heptan, *m*-ciclohexan + *i*-octan şi decalină + *n*-dodecan.

În figura 1 s-a reprezentat grafic variaţia valorilor constantelor globale ale reacţiilor de ordinul 1 în funcţie de compoziţia amestecului iniţial de hidrocarburi pentru sistemele binare studiate.

Ţinînd seama de modul de calcul al constantelor de viteză, considerînd reacţiile de ordinul 1 şi aplicînd pentru calculul constantelor de viteză în amestec relaţiile (3) şi (4), se constată o variaţie neliniară a constantelor de viteză globale în funcţie de concentraţia amestecului iniţial. Amestecurile metilciclohexan + *n*-heptan şi decalină + *n*-dodecan prezintă

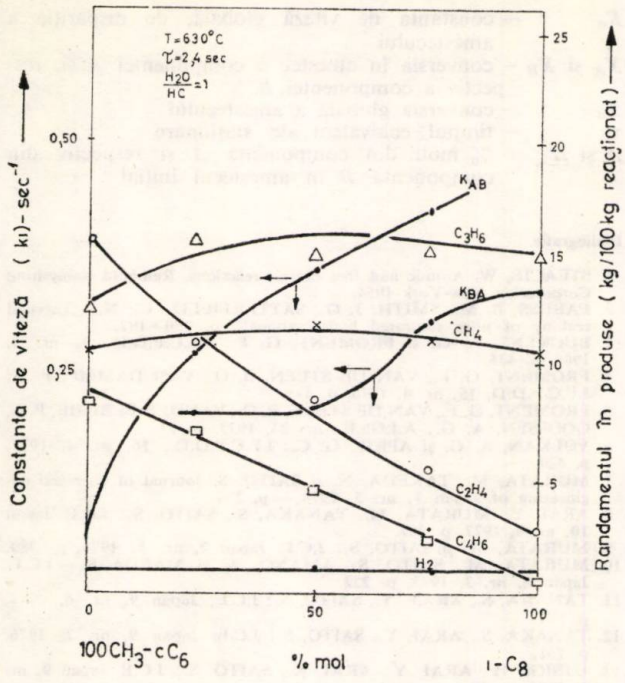



Fig. 3. Valorile constantelor de viteză şi ale randamentului în produse la piroliza amestecului metilciclohexan — *i*-octan.

abateri, pozitive de la linearitate, în timp ce amestecul metilciclohexan + *i*-octan prezintă abateri negative.

În figurile 2, 3 şi 4 s-a reprezentat grafic variaţia randamentelor şi a valorilor constantelor de viteză ale hidrocarburilor individuale din amestec cu compoziţia amestecurilor în cazul sistemelor binare studiate.

În abscisă s-a reprezentat compoziţia, în % mol, a amestecului iniţial de hidrocarburi în domeniul 0—100%, pe ordonată din dreapta randamentele în produse exprimate în kg. produs obţinut/kg. produs reacţionat, iar pe ordonata din stînga, valorile constantelor de viteză pentru hidrocarburile individuale, în amestec. Valorile care corespund la 0 şi 100% pe abscisă au fost determinate la piroliza hidrocarburilor pure, în condiţii de lucru identice.

După cum rezultă din figura 2, *n*-heptanul are un efect puternic de accelerare a vitezei reacţiei de dispariţie a metilciclohexanului *kA, B*, în timp ce metilciclohexanul inhibă în măsură relativ mică reacţia de dispariţie a *n*-heptanului $K_{B \cdot A}$.

Un efect asemănător a fost semnalat în lucrarea [19] pentru amestecul *n*-heptan + ciclohexan.

Variaţia constantei de viteză a *m*-ciclohexanului în amestec cu *n*-heptanul cu compoziţia amestecului este apreciabil mai mare în domeniul concentraţiilor 0—25% moli $n$-$C_7$, pe cînd variaţia constantei de viteză a *n*-heptanului în amestec cu *m*-ciclohexanul creşte în domeniul concentraţiilor 75—100% moli $n$-$C_7$.

În zona de aplatizare a curbelor, raportul constantelor de viteză pentru piroliza amestecului metilciclohexan + *n*-heptan este de 1,85 faţă de valoarea de 0,45 în cazul pirolizei hidrocarburilor în stare pură.

Curbele de randament pentru produsele de reacţie prezintă de asemenea abateri de la legea aditivităţii, mai accentuate în cazul etilenei. Pentru toate compoziţiile studiate, randamentele în etilenă cresc, în timp ce randamentele în metan şi butadienă se micşorează cu creşterea conţinutului de *n*-heptan în amestecul iniţial de reacţie. Randamentul în hidrogen este practic constant.

Analiza datelor experimentale prezentate în figura 3 pentru amestecul binar metilciclohexan + *i*-octan indică un efect puternic de accelerare a reacţiei de piroliză a metilciclohexanului $k_{AB}$ de către *i*-octan şi un efect invers, de acelaşi ordin de mărime, de inhibare a reacţiei de piroliză a *i*-octanului $k_{BA}$ de către metilciclohexan.

Un efect similar a fost semnalat în lucrarea (19) pentru amestecul ciclohexan + *i*-octan.

Raportul constantelor de viteză pentru piroliza amestecului metilciclohexan + *i*-octan are valoarea de 1,4 faţă de valoarea de 0,2 în cazul pirolizei hidrocarburilor în stare pură.

Este interesant de subliniat faptul că în cazul acestui amestec modificările foarte mari ale vitezelor de reacţie nu se reflectă şi în variaţia procentuală a distribuţiei produselor.

Examinînd figura 3, se pot constata variaţii mici ale randamentelor de hidrogen, metan şi propilenă, la variaţii apreciabile ale compoziţiei amestecului, ceea ce s-ar putea explica prin păstrarea raportului între constantele vitezelor de apariţie a acestor produse, chiar la conversii globale mari, ale amestecului iniţial.

În schimb, randamentul în etilenă şi butadienă variază, aşa cum s-a arătat mai înainte, apreciabil

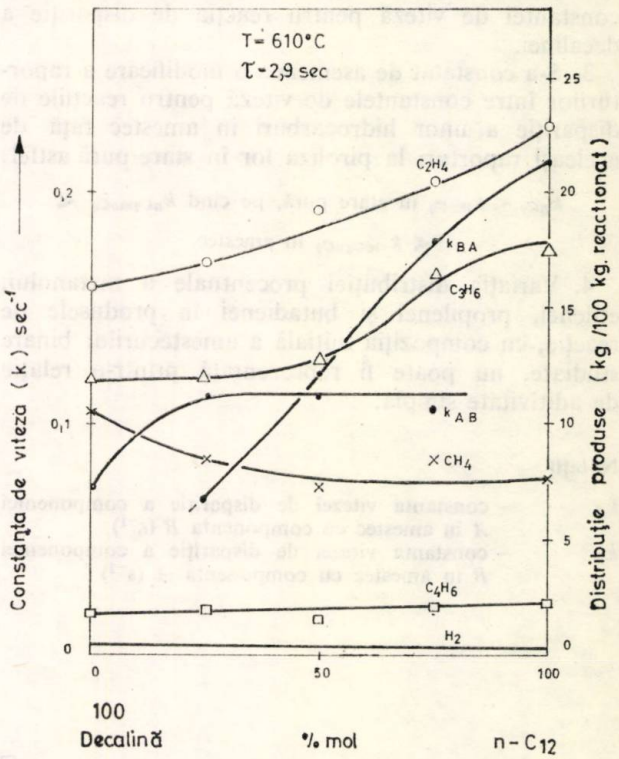



Fig. 4. Valorile constantelor de viteză şi ale randamentelor în produse la piroliza amestecului decalină — *n*-dodecan.

cu conținutul de *i*-octan în amestecul inițial, scăzînd cu creșterea acestuia.

În figura 4, s-a reprezentat, în funcție de compoziția amestecului inițial de hidrocarburi, valorile constantelor de viteză calculate pentru componenții puri din amestec și randamentele în produsele principale de reacție pentru sistemul binar, *n*-dodecan + decalină.

Analiza datelor experimentale prezentate în figura 4 indică un efect puternic de scădere a constantei de viteză a *n*-dodecanului datorat prezenței decalinei și un efect de creștere a constantei de viteză a decalinei datorat prezenței *n*-dodecanului în mediul de reacție.

Se constată de asemenea variații mici ale randamentelor în hidrogen, butadienă și metan, la variații apreciabile ale compoziției amestecului, în timp ce randamentele de etilenă și propilenă cresc apreciabil cu creșterea concentrației de *n*-dodecan în alimentare.

## Concluzii

1. Prelucrarea datelor experimentale obținute la piroliza amestecurilor binare: metilciclohexan + *n*-heptan și meticiclohexan + i-octan au scos în evidență un efect de micșorare a valorilor constantelor de viteză pentru reacțiile de dispariție a *n*-heptanului și *i*-octanului din amestec și în același timp, de creștere a valorii constantei de viteză pentru reacția de dispariție a metilciclohexanului.

2. Prelucrarea datelor experimentale obținute la piroliza amestecului binar decalină + *n*-dodecan a pus în evidență un efect de micșorare a valorii constantei de viteză pentru reacția de dispariție a *n*-dodecanului și în același timp, de creștere a valorii constantei de viteză pentru reacția de dispariție a decalinei.

3. S-a constatat de asemenea o modificare a raporturilor între constantele de viteză pentru reacțiile de dispariție a unor hidrocarburi în amestec față de aceleași raporturi la piroliza lor în stare pură astfel:

$k_{nC_7} < k_{moC_8}$ în stare pură, pe cînd $k_{nC_7moC_8} \ll \ll k_{moC_8nC_7}$ în amestec.

4. Variația distribuției procentuale a metanului, etilenei, propilenei și butadienei în produsele de reacție, cu compoziția inițială a amestecurilor binare studiate, nu poate fi reprezentată printr-o relație de aditivitate simplă.

## Notații

$k_A$ — constanta vitezei de dispariție a componentei $A$ în amestec cu componenta $B$ ($s^{-1}$)

$k_B$ — constanta vitezei de dispariție a componentei $B$ în amestec cu componenta $A$ ($s^{-1}$)

$K_a$ — constanta de viteză globală, de dispariție a amestecului

$X_A$ și $X_B$ — conversia în amestec a componentei $A$ și, respectiv a componentei $B$

$X_a$ — conversia globală a amestecului

$\tau_e$ — timpul echivalent de staționare

$A$ și $B$ — % moli din componenta $A$ și respectiv din componenta $B$ în amestecul inițial

**Bibliografie**


1. STEACIE, W. Atomic and free radical reactions, Reinhold publyshing Corporation New-York 1954.
2. FABUSS, B. M., SMITH, J. O., SATTERFIELD, C. N. „Thermal craking of pure saturated hydrocarbons", p. 190—192.
3. BUCKENS, A. G. și FROMENT, G. F., I.E.C.P.D.D. 7, nr. 3, 1968, p. 435.
4. FROMENT, G. F., VAN DE STEEN, B. O., VAN DAMME, P. S., I.E.C.P.D.D. 15, nr. 4, 1976, p. 495.
5. FROMENT, G. F., VAN DE STEEN, B. O., VANDEN BERGHE, P. J., GOOSSEN, A. G.: A.I.Gh.E., nr. 23, 1977, p. 93.
6. VOLKAN, A. G. și APRIL, G. C.: I.E.C.P.D.D., 16, nr. 4, 1977, p. 429.
7. MURATA, M., TAKEDA, N. și SAITO, S. Journal of chemical engineering of Japan 7, nr. 5, 1974, — p. 286.
8. ARAI, Y., MURATA, M., TANAKA, S., SAITO, S.: J.C.E. Japan 10, nr. 4, 1977, p. 303.
9. MURATA, M. și SAITO, S.: J.C.E. Japan 7, nr. 5, 1974, p. 389.
10. MURATA, M., SAITO, S., AMANO, A. și MAEDA, S. — J.C.E. Japan 6, nr. 3, 1973, p. 252.
11. TANAKA, S., ARAY, Y., SAITO, S.: J.C.E. Japan 9, nr. 6, 1974, p. 505.
12. TANAKA, S., ARAI, Y., SAITO, S.: J.C.E. Japan 9, nr. 2, 1976, p. 161.
13. UTSIGI, H., ARAI, Y., ARAI, K., SAITO, S.: J.C.E. Japan 9, nr. 1, 1976, p. 58.
14. LAVROVSKI, K. P., KALINENKO, R. A., SHEVELKOVA, L. V. Institute of Petrochemical Syntheses of the Academy of Sciences of the URSS, Moscova URSS P.D. 18, (2), 1976, p. 1.
15. BARINNET, F., DZIERZYNSKI, M., COME, G. M., MARTIN, R., NICLAUSE, M. International Journal of Chemical Kinetics 3, 1971, p. 197.
16. ILLES, V.: Acta chimica A.S.H. 59, (2), 1969, p. 229.
17. ILLES, V.: Acta chimica A.S.H. 59, (1) 1969, p. 35.
18. ILLES, V., PLESZKATS, I., SZEPESY, L.: Acta chimica A.S.H. 80, (3), 1974 p. 267.
19. ILLES, V., PLESZKATS, I.: Acta chimica A.S.H. 89, (3), 1974, p. 247.
20. ILLES, V., WELTHER, K., SZEPESY, L.: Acta chimica A.S.H. 80, (1), 1974, p. 1.
21. ILLES, V., WELTHER, K., SZEPESY, L.: Acta chimica A.S.H. 78, (4), 1973 p. 357.
22. ILLES, V.: Acta chimica A.S.H. 67, (1), 1971, p. 41.
23. ILLES, V., PLESZKATS, I., SZEPESY, L.: Acta chimica A.S.H. 79 (3), 1973, p. 259.
24. ILLES, V.: Acta chimica A.S.H. 72, (2), 1972, p. 133.
25. KEN, K. ROBINSON, ERIC WEGER: Ind. Eng. Chem. Fundam. 10, nr. 2, 1971, p. 198.
26. FERRARA, I., BARBAGALLO, G., FILLIA, U.: La chimica e l'industria 53, nr. 12, dec. 1974, p. 1138.
27. STUBLES, F. J., NYLOOD, K. U, PAID. B. C., DANY, C. J., Sir Hinshelwood Cyril 26.02. 1952, p. 5.
28. ILLES, V., WELTHER, K., SZEPESY, L.: Acte chimica A.S.H. 80, (4), 1974, p. 407.
29. KALINENKO, R., SCEVELKOVA, L., TITOV, V., BACH, G., NOVAK, Z.: Neftchimica 16, 1976, p. 100.
30. SCHULZE, R., WASSERMANN, G.: Z. Electrochem 47, 774, 1941.
31. DAVIS și FARELL: Symposion on routes to olefin Boston, 9 — 14.04.1972, Referat symposion 17, nr. 2, p.B. 60 — B. 41.
32. VÎNTU, V., IVĂNUȘ, GH., POP, GR.: Rev. chim. nr. 12, 29, 1978. p. 1123.
33. KUBOTA, K., MORITA, N.: Journal Chem. Soc. Japan 72, 616, 1969.
34. ZDRONIK, S., GREEN, E., HALLE, L.: The oil and Gas Journal 192, Iulie 10, 1967.
35. SDRONIK, S., GREEN, E., HALLE, L.: The oil and Gas Journal 112, Octombre 16, 1967.
36. ILLES, V., WELTHER, K., PLESZKATS, I.: Acta chimica A.S.H. 78, (4), 1973, p. 357.
37. FROST, A. V.: Uspechi himii vol. VIII, 7, 1939.
38. SUNDARAM, K., FROMET, G.: Chemical Engineering Science 32, 1977, p. 601.
39. SUNDARAM, K., FROMENT, G.: Chemical Engineering Science 32, 1977, p. 609.
40. FERRARA, I., BARBAGALLO, G., FILLIA, U.: La chimica e l'industria 53, nr. 12, dec., 1971, p. 1139.
41. VÎNTU, V., IVĂNUȘ, GH., POP, GR.: Rev. chim. 29, nr. 11, 1978, p. 1123.

FLORIN VITAN
NICOLAE NAUM
VASILE ABABI
GHEORGHE SURPĂȚEANU

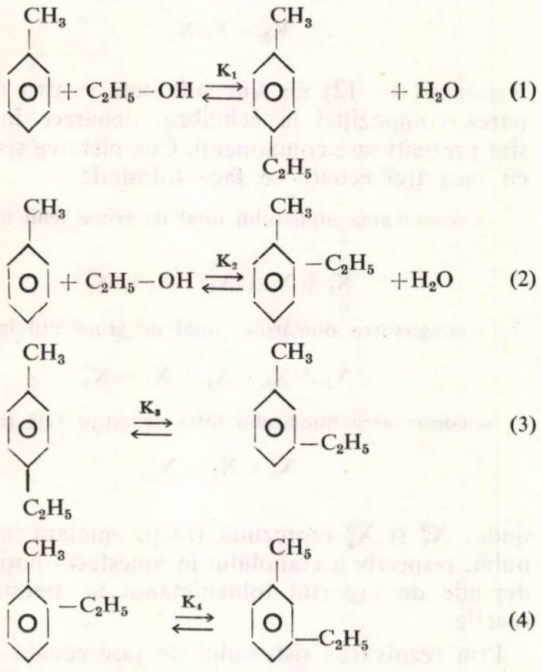
# Alchilarea toluenului cu etanol și izopropanol

## II. Studiul termodinamic al alchilării cu etanol*

D.C. 66.095.253:547.533

**The equilibrium constants for the alkylation of toluene with ethanol were determined and the mathematical model of the composition at equilibrium was established and solved applying the mass-action law and the law of mass conservation. The data obtained led to the determination of the conditions for the maximum conversion to ortho and para products in the studied temperature range.**

Într-o lucrare anterioară [1] s-a prezentat prima parte a unui studiu teoretic al reacțiilor de alchilare a toluenului cu etanol și izopropanol. S-au calculat sarcinile totale, coeficienții orbitalilor atomici din orbitalii moleculari respectivi și energiile orbitalilor moleculari cu ajutorul metodei CNDO/2. Valorile parametrilor enumerați au fost utilizate pentru calculul funcțiilor $\Delta E_{total}$, pentru interacțiunile atomilor de carbon din pozițiile orto, meta și para cu carbocationul etil. Calculul funcțiilor de reactivitate a permis stabilirea reacțiilor posibile la alchilarea toluenului cu etanol:




Această lucrare are drept scop determinarea, pe baza studiului termodinamic, a compoziției la echilibru, în funcție de temperatură și de raportul reactanților în amestecul inițial, pentru reacțiile de alchilare a toluenului cu etanol.

* Nota 1 a apărut în Rev. Chim., **30**, nr. 1, 1979.

### Calculul constantelor de echilibru

Echilibrul termodinamic este determinat de temperatură, presiune, concentrația componenților în amestecul inițial, precum și de reacțiile care au loc. Influența presiunii și a temperaturii asupra echilibrului se evidențiază prin intermediul constantelor de echilibru.

Luînd în considerare reacțiile (1—4) și aplicînd legea acțiunii maselor, se observă că primele trei sînt reacții independente. Pe lîngă acestea, pot avea loc și reacții secundare, ca alchilarea în continuare a produselor rezultate; reacții de disproporționare sau de descompunere termică, care pot avea loc la temperaturi mai ridicate. Pentru evitarea reacțiilor secundare, procesul se conduce practic în exces de toluen și într-un domeniu limitat al temperaturii de reacție. În aceste condiții, s-a considerat că se pot neglija reacțiile secundare fără să se influențeze semnificativ rezultatul final.

Din reacțiile (1—4) se observă că variația numărului de moli pentru fiecare reacție este zero, și deci variația presiunii nu influențează valorile constantelor de echilibru. În această situație, constantele de echilibru depind numai de temperatură și vor avea aceeași valoare pentru orice mod de exprimare a concentrațiilor componenților (fracție molară, concentrație volumetrică sau presiuni parțiale).

Pentru calculul constantelor de echilibru s-a aplicat metoda entropică, folosind variația entalpiei și entropiei în funcție de temperatură:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (5)$$

în care: $\Delta H^0 = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT$, reprezintă variația entalpiei în funcție de temperatură, iar $\Delta S^0 = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta C_p/T) \, dT$, variația entropiei cu temperatura.

**Tabelul 1**

CĂLDURILE SPECIFICE FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ PENTRU *p,o* ȘI *m*-ETILTOLUENI

| Compusul \ $T$, K | $C_p$ (vapori), cal/mol grd | | | | | $C_p = C_p(T)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 298 | 400 | 500 | 600 | 700 | |
| *p*-Etiltoluen | 36,20 | 47,20 | 56,90 | 65,00 | 71,79 | $-3{,}5982 + 0{,}1507 \cdot T - 5{,}6035 \cdot 10^{-5}T^2 - 7{,}5 \cdot 10^{-9}T^3$ |
| *o*-Etiltoluen | 37,73 | 48,49 | 57,91 | 65,79 | 72,49 | $-1{,}67555 + 0{,}1509\ T - 6{,}2535 \cdot 10^{-5}T^2 - 2{,}5 \cdot 10^{-9}T^3$ |
| *m*-Etiltoluen | 36,37 | 47,49 | 57,17 | 65,39 | 72,10 | $-2{,}599 + 0{,}1437T - 3{,}7107 \cdot 10^{-5}T^2 - 2{,}25 \cdot 10^{-8}T^3$ |

Din relațiile date rezultă:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{R} - \frac{1}{RT}\int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT + \frac{1}{R}\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \qquad (6)$$

Valorile entalpiei și entropiei la temperatura de referință (298 K) se calculează din căldura de formare și entropia componenților din reacția considerată. Căldurile de formare și entropia la temperatura de referință s-au luat din literatură [2—3]. Pentru etiltolueni, nu s-au găsit în literatură expresiile analitice ale funcțiilor de temperatură a căldurilor specifice necesare pentru rezolvarea analitică a integralelor din relația (6). Acestea s-au stabilit de autori, cu ajutorul valorilor tabelate ale căldurilor specifice la diferite temperaturi indicate în literatură [2], folosind metoda polinoamelor ortogonale ale lui Cebîșev (tabelul 1). Folosind datele termodinamice, cu ajutorul relației (6), s-au stabilit următoarele expresii de calcul al constantelor de echilibru în funcție de temperatură, ale celor trei reacții independente luate în considerare:

$$\ln K_1 = -24{,}331538 + 3{,}9891299 \ln T + (7885{,}2247/T) - 7{,}4145 \cdot 10^{-3}T + 3{,}5992 \cdot 10^{-6}T^2 - 1{,}1197 \cdot 10^{-9}T^3 \qquad (7)$$

$$\ln K_2 = -30{,}6780 + 4{,}9566 \ln T + (7616{,}4964/T) - 7{,}3642 \cdot 10^{-3}T + 3{,}0541 \cdot 10^{-6}T^2 - 9{,}1 \cdot 10^{-10}T^3 - 6{,}4 \cdot 10^{-10}T^3 \qquad (8)$$

$$\ln K_3 = -2{,}0351 + 0{,}502843 \ln T - (98{,}59485/T) - 1{,}7613 \cdot 10^{-3}T + 1{,}5875 \cdot 10^{-6}T^2 - 6{,}2905 \cdot 10^{-10}T^3 \qquad (9)$$

Valorile constantelor de echilibru pentru temperaturile din intervalul studiat sînt prezentate în tabelul 2.

## Compoziția la echilibru

Pentru stabilirea modelului matematic care să ne conducă la compoziția de echilibru s-a folosit principiul conform căruia activitățile tuturor compușilor la echilibru trebuie să satisfacă toate ecuațiile de echilibru, pentru oricare dintre reacțiile posibile în sistem. În aceste condiții, folosind notațiile:

$X_1$ = fracția molară a toluenului la echilibru;

$X_2$ = fracția molară a etanolului la echilibru;

$X_3$ = fracția molară a *p*-etiltoluenului la echilibru;

$X_4$ = fracția molară a *o*-etiltoluenului la echilibru;

$X_5$ = fracția molară a *m*-etiltoluenului la echilibru;

$X_6$ = fracția molară a apei la echilibru.

aplicarea legii acțiunii maselor pentru cele trei reacții independente duce la relațiile:

$$K_1 = (X_3 \cdot X_6) / (X_1 \cdot X_2) \qquad (10)$$

$$K_2 = (X_4 \cdot X_6) / (X_1 \cdot X_2) \qquad (11)$$

$$K_3 = X_5/X_3 \qquad (12)$$

Relațiile (10—12) nu sînt suficiente pentru determinarea compoziției la echilibru, deoarece în sistem sînt prezenți șase componenți. Completarea sistemului cu încă trei ecuații se face folosind:

— conservarea numărului total de grupe fenil în sistem:

$$X_1 + X_3 + X_4 + X_5 = X_1^0$$

— conservarea numărului total de grupe etil în sistem:

$$X_2 + X_3 + X_4 + X_5 = X_2^0$$

— conservarea numărului total de grupe OH în sistem:

$$X_2 + X_6 = X_2^0$$

unde: $X_1^0$ și $X_2^0$ reprezintă fracția molară a toluenului, respectiv a etanolului în amestecul inițial, care depinde de raportul toluen/etanol în amestecul de reacție.

Prin rezolvarea sistemului de șase ecuații cu șase necunoscute s-a obținut ecuația:

$$X_2^2[MK_2 - 1] - X_2[MK_2(X_2^0 - X_1^0) - 2X_2^0] - (X_2^0)^2 = 0 \qquad (13)$$

în care: $M = (K_1/K_2)K_3 + (K_1/K_2) + 1$

**Tabelul 2**

CONSTANTELE DE ECHILIBRU ŞI COMPOZIŢIA LA ECHILIBRU FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ ŞI RAPORTUL REACTANŢILOR ÎN AMESTECUL INIŢIAL

| Temperatura, K | $K_1$ | $K_2$ | $K_3$ | Raport molar | Compoziţia la echilibru | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $X_1$ toluen | $X_2$ etanol | $X_3$ *p*-etiltoluen | $X_4$ *o*-etiltoluen | $X_5$ *m*-etiltoluen | $X_6$ apă | $X_7$ azot |
| 413 | $1{,}15497 \cdot 10^{7}$ | $3{,}3976 \cdot 10^{6}$ | 1,28922 | 1/1 | $8{,}0685 \cdot 10^{-5}$ | $8{,}0685 \cdot 10^{-5}$ | 0,1706 | $5{,}0048 \cdot 10^{-2}$ | 0,2199 | 0,4406 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $2{,}3480 \cdot 10^{-8}$ | 0,1355 | $3{,}9771 \cdot 10^{-2}$ | 0,1748 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $9{,}7392 \cdot 10^{-8}$ | 0,1124 | $3{,}2993 \cdot 10^{-2}$ | 0,1450 | 0,2904 | 0,1285 |
| 433 | $5{,}2279 \cdot 10^{6}$ | $1{,}6443 \cdot 10^{6}$ | 1,3148 | 1/1 | $1{,}1884 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}1884 \cdot 10^{-4}$ | 0,1675 | $5{,}2707 \cdot 10^{-2}$ | 0,2203 | 0,4406 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $5{,}0948 \cdot 10^{-8}$ | 0,1331 | $4{,}1888 \cdot 10^{-2}$ | 0,1751 | 0,3501 | 1,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $2{,}1132 \cdot 10^{-8}$ | 0,1104 | $3{,}4749 \cdot 10^{-2}$ | 0,1452 | 0,2904 | 0,1285 |
| 453 | $2{,}5407 \cdot 10^{6}$ | $8{,}5272 \cdot 10^{5}$ | 1,3390 | 1/1 | $1{,}690 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}690 \cdot 10^{-4}$ | 0,1647 | $5{,}5283 \cdot 10^{-2}$ | 0,2205 | 0,4405 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $1{,}0305 \cdot 10^{-7}$ | 0,13092 | $4{,}3940 \cdot 10^{-2}$ | 0,1753 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $4{,}2747 \cdot 10^{-8}$ | 0,1086 | $3{,}6452 \cdot 10^{-2}$ | 0,1454 | 0,2904 | 0,1285 |
| 473 | $1{,}3135 \cdot 10^{6}$ | $4{,}6835 \cdot 10^{5}$ | 1,3620 | 1/1 | $2{,}3310 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}3310 \cdot 10^{-7}$ | 0,1620 | $5{,}7774 \cdot 10^{-2}$ | 0,2207 | 0,4405 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $1{,}9612 \cdot 10^{-7}$ | 0,1288 | $4{,}5926 \cdot 10^{-2}$ | 0,1754 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $8{,}1348 \cdot 10^{-8}$ | 0,1068 | $3{,}8099 \cdot 10^{-2}$ | 0,1455 | 0,2904 | 0,1285 |
| 493 | $7{,}1693 \cdot 10^{5}$ | $2{,}7049 \cdot 10^{5}$ | 1,3839 | 1/1 | $3{,}1303 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}1303 \cdot 10^{-4}$ | 0,1595 | $6{,}0180 \cdot 10^{-2}$ | 0,2207 | 0,4404 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $3{,}5378 \cdot 10^{-7}$ | 0,1268 | $4{,}7848 \cdot 10^{-2}$ | 0,1755 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $1{,}4674 \cdot 10^{-7}$ | 0,1052 | $3{,}9693 \cdot 10^{-2}$ | 0,1455 | 0,2904 | 0,1285 |
| 513 | $4{,}1041 \cdot 10^{5}$ | $1{,}6326 \cdot 10^{5}$ | 1,4047 | 1/1 | $4{,}1057 \cdot 10^{-4}$ | $4{,}1057 \cdot 10^{-4}$ | 0,1571 | $6{,}252 \cdot 10^{-2}$ | 0,2207 | 0,4403 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $6{,}0888 \cdot 10^{-7}$ | 0,1249 | $4{,}9705 \cdot 10^{-2}$ | 0,1755 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $2{,}5255 \cdot 10^{-7}$ | 0,1036 | $4{,}1234 \cdot 10^{-2}$ | 0,1456 | 0,2904 | 0,1285 |
| 533 | $2{,}4508 \cdot 10^{5}$ | $1{,}0246 \cdot 10^{5}$ | 1,4247 | 1/1 | $5{,}2739 \cdot 10^{-4}$ | $5{,}2739 \cdot 10^{-4}$ | 0,1548 | $6{,}4740 \cdot 10^{-2}$ | 0,2206 | 0,4402 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $1{,}0052 \cdot 10^{-6}$ | 0,1231 | $5{,}1499 \cdot 10^{-2}$ | 0,1754 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $4{,}1694 \cdot 10^{-7}$ | 0,1021 | $4{,}2722 \cdot 10^{-2}$ | 0,1455 | 0,2904 | 0,1285 |
| 553 | $1{,}5195 \cdot 10^{5}$ | $6{,}6569 \cdot 10^{4}$ | 1,4438 | 1/1 | $6{,}6501 \cdot 10^{-4}$ | $6{,}6501 \cdot 10^{-4}$ | 0,1527 | $6{,}6897 \cdot 10^{-2}$ | 0,2204 | 0,4400 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $1{,}59925 \cdot 10^{-4}$ | 0,1215 | $5{,}3231 \cdot 10^{-2}$ | 0,1754 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $6{,}6335 \cdot 10^{-7}$ | 0,1008 | $4{,}4159 \cdot 10^{-2}$ | 0,1455 | 0,2904 | 0,1285 |
| 573 | $9{,}7424 \cdot 10^{4}$ | $4{,}4602 \cdot 10^{4}$ | 1,4622 | 1/1 | $8{,}2479 \cdot 10^{-4}$ | $8{,}2479 \cdot 10^{-4}$ | 0,1506 | $6{,}8972 \cdot 10^{-2}$ | 0,2202 | 0,4399 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $2{,}4618 \cdot 10^{-6}$ | 0,1199 | $5{,}4902 \cdot 10^{-2}$ | 0,1753 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $1{,}02114 \cdot 10^{-6}$ | $9{,}9485 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}5546 \cdot 10^{-2}$ | 0,1454 | 0,2904 | 0,1285 |
| 593 | $6{,}1368 \cdot 10^{4}$ | $3{,}0720 \cdot 10^{4}$ | 1,4798 | 1/1 | $1{,}0079 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}0072 \cdot 10^{-3}$ | 0,1487 | $7{,}0969 \cdot 10^{-2}$ | 0,2200 | 0,4397 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $3{,}6792 \cdot 10^{-6}$ | 0,1184 | $5{,}6515 \cdot 10^{-2}$ | 0,1752 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $1{,}52614 \cdot 10^{-6}$ | $9{,}823 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}6883 \cdot 10^{-2}$ | 0,1453 | 0,2904 | 0,1285 |
| 613 | $4{,}3693 \cdot 10^{4}$ | $2{,}1689 \cdot 10^{4}$ | 1,4969 | 1/1 | $1{,}21531 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}2153 \cdot 10^{-3}$ | 0,1468 | $7{,}2888 \cdot 10^{-2}$ | 0,2198 | 0,4395 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $5{,}3559 \cdot 10^{-6}$ | 0,1169 | $5{,}8070 \cdot 10^{-2}$ | 0,1751 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $2{,}2211 \cdot 10^{-6}$ | $9{,}7048 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}8174 \cdot 10^{-2}$ | 0,1452 | 0,2904 | 0,1285 |
| 633 | $3{,}0391 \cdot 10^{4}$ | $1{,}5658 \cdot 10^{4}$ | 1,5133 | 1/1 | $1{,}44794 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}4479 \cdot 10^{-3}$ | 0,1450 | $7{,}4732 \cdot 10^{-2}$ | 0,2195 | 0,4392 | 0,1185 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1750 | $7{,}6083 \cdot 10^{-6}$ | 0,1156 | $5{,}9571 \cdot 10^{-2}$ | 0,1749 | 0,3501 | 0,1245 |
| | | | | 2/1 | 0,2905 | $3{,}1560 \cdot 10^{-6}$ | $9{,}5919 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}9419 \cdot 10^{-2}$ | 0,1451 | 0,2904 | 0,1285 |

Ecuaţia (13) admite două soluţii cu care se calculează cîte două valori pentru celelalte necunoscute din relaţiile:

$$X_1 = X_2 + X_1^0 - X_2^0 \quad (14)$$

$$X_6 = X_2^0 - X_2 \quad (15)$$

$$X_4 = X_6/M \quad (16)$$

$$X_3 = (K_1/K_2)X_4 \quad (17)$$

$$X_5 = K_3 \cdot X_3 \quad (18)$$

Pentru selectarea rădăcinilor, s-au impus următoarele condiţii:

$$0 \leqslant X_1 \leqslant 1; \quad 0 \leqslant X_2 \leqslant 1; \quad 0 \leqslant X_3 \leqslant 1;$$

$$0 \leqslant X_4 \leqslant 1; \quad 0 \leqslant X_5 \leqslant 1; \quad 0 \leqslant X_6 \leqslant 1$$

şi condiţia rezultată din conservarea numărului total de molecule în sistemul la echilibru:

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7 = 1 \pm 0{,}01$$

La scrierea ecuaţiei de conservare a numărului total de molecule s-a ţinut cont că reacţia de alchilare se va realiza într-un microreactor cu funcţionare continuă, prin care reactanţii sînt purtaţi de un curent de azot (mediu inert). Fracţia molară a inertului s-a notat cu $X_7$ şi nu se modifică în timpul reacţiei. Sistemul de ecuaţii a fost rezolvat programat pe un calculator electronic Felix C-256, variind temperatura din 20 în 20°C în intervalul 140—360°C, pentru următoarele rapoarte molare toluen/etanol în amestecul iniţial: 1 : 1; 1,5 :1 şi 2 :1. Debitul de inert se păstrează constant la valoarea de 20 ml/min (măsurat la 25°C şi 1 atm).

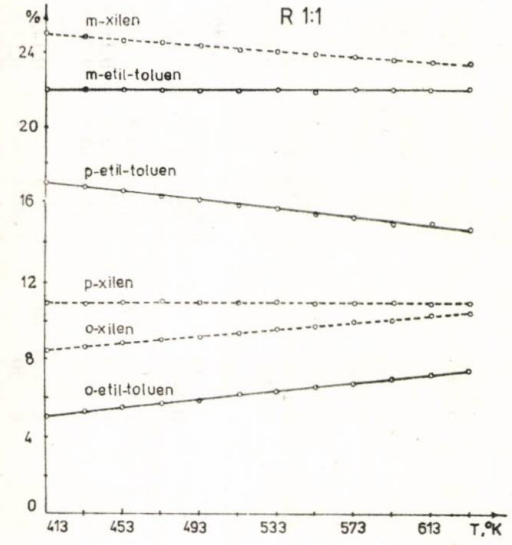



Fig. 1. Compoziţia la echilibru în etiltolueni şi xileni în funcţie de temperatură, pentru R = 1: 1.

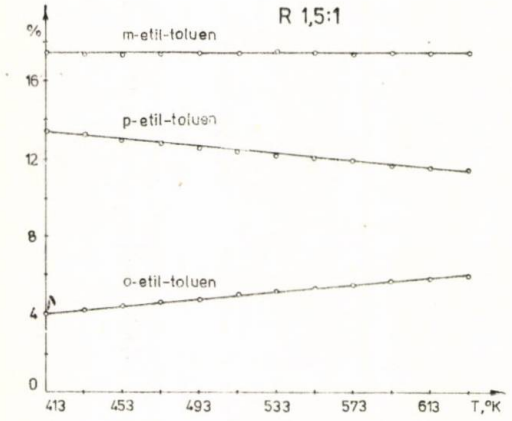



Fig. 2. Compoziţia la echilibru în etiltolueni, funcţie de temperatură, pentru R = 1,5: 1.

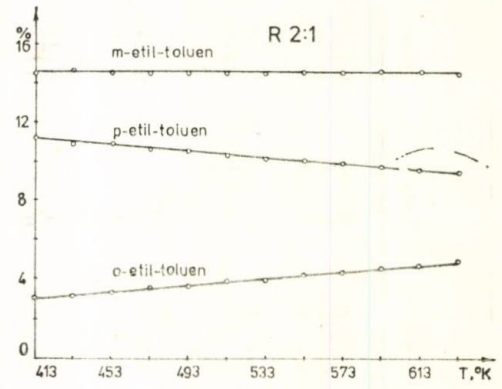



Fig. 3. Compoziţia la echilibru în etiltolueni, funcţie de temperatură, pentru R = 2: 1.

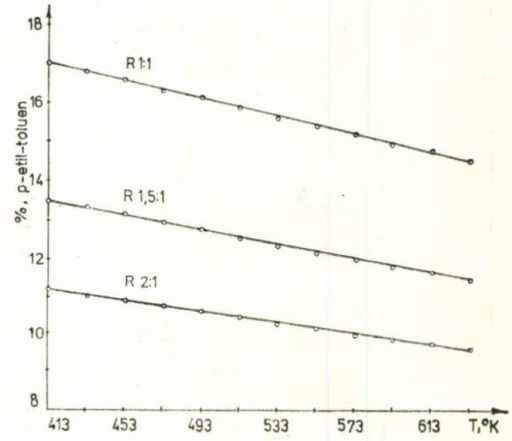



Fig. 4. Concentraţia la echilibru a *p*-etiltoluenului, funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

## Interpretarea rezultatelor

Compoziţia la echilibru funcţie de temperatură şi de raportul molar toluen/etanol este prezentată în tabelul 2.

Pentru a stabili influenţa temperaturii şi a compoziţiei iniţiale asupra randamentului în etiltolueni, s-au reprezentat grafic variaţia fracţiei molare a etiltoluenilor în funcţie de temperatură pentru fiecare raport molar (fig. 1—3) şi variaţia fracţiei molare a *o*-; *m*- şi *p*-etiltoluenului în funcţie de temperatură pentru diferite rapoarte molare (fig. 4—6). Pentru interpretarea comparativă a rezultatelor, în figura 1, este prezentată, cu linie întreruptă, variaţia

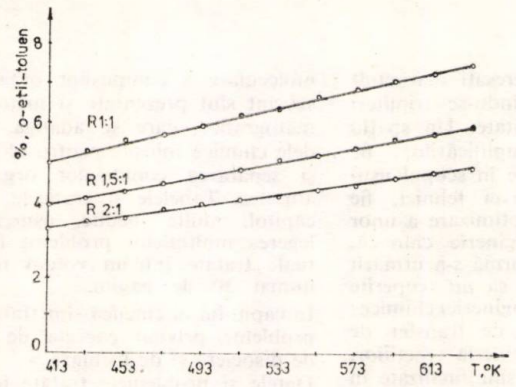



Fig. 5. Concentraţia la echilibru a *o*-etiltoluenului, funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

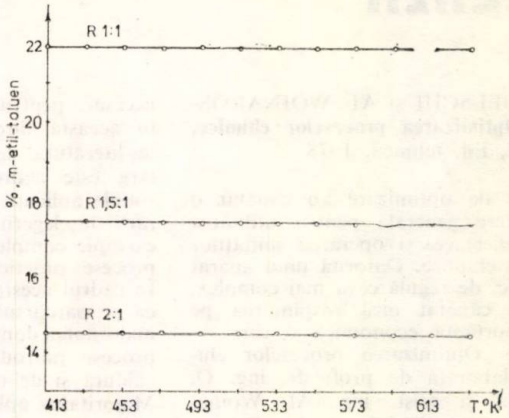



Fig. 6. Concentraţia la echilibru a *m*-etiltoluenului funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

concentraţiei xilenilor, la echilibru, obţinuţi prin alchilarea toluenului cu metanol, în funcţie de temperatură. Pentru alchilarea toluenului cu metanol s-a elaborat un studiu separat descris într-o altă lucrare [4].

Analizînd datele din tabelul 2 şi figurile 1—6 rezultă următoarele:

Temperatura influenţează valoarea concentraţiei *p*-etiltoluenului şi *o*-etiltoluenului, dar nu modifică concentraţia *m*-etiltoluenului pe tot domeniul de temperatură investigat. Concentraţia *p*-etiltoluenului scade cu creşterea temperaturii, iar cea a *o*-etiltoluenului creşte cu temperatura.

La alchilarea toluenului cu metanol, influenţa temperaturii asupra concentraţiei la echilibru a xilenilor este mai mică, concentraţia *m*-xilenului scade uşor cu creşterea temperaturii, iar cea a *o*-xilenului creşte cu temperatura, în timp ce concentraţia *p*-xilenului rămîne practic constantă în domeniul de temperatură studiat.

Raportul molar al reactanţilor în amestecul iniţial influenţează compoziţia la echilibru în sensul că pentru raportul dictat de stoichiometria reacţiei (1 : 1) produsele de reacţie, la echilibru, au concentraţia maximă, care scade însă cu atît mai mult cu cît excesul de toluen este mai mare. Excesul de toluen este necesar pentru evitarea unor reacţii secundare, nedorite: raportul optim al reactanţilor se poate stabili pentru catalizatorii cercetaţi, pe cale experimentală.

## Concluzii

1. Pentru reacţiile studiate, s-au determinat constantele de echilibru cu ajutorul cărora, folosind legea acţiunii masei şi legea conservării masei, s-a stabilit şi s-a rezolvat modelul matematic care conduce la stabilirea compoziţiei la echilibru.

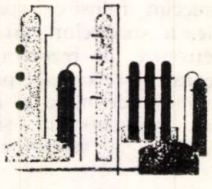
2. La alchilarea toluenului cu etanol, influenţa temperaturii asupra concentraţiei la echilibru este mai mare decît la alchilarea toluenului cu metanol; concentraţia *p*-etiltoluenului scade cu creşterea temperaturii, iar cea a *p*-xilenului rămîne practic constantă.

3. Prelucrarea datelor obţinute permite să se stabilească condiţiile care favorizează obţinerea unor concentraţii maxime în produse *p*- şi *o*-alchilaţi, ceea ce conferă posibilitatea reducerii numărului de experienţe ce urmează a fi efectuate.

4. Găsirea unor catalizatori selectivi poate modifica raportul vitezelor de reacţie astfel încît să se asigure desfăşurarea cu viteză mai mică a reacţiilor ce nu conduc la produsul dorit; în această situaţie reacţiile mai lente nu ating starea de echilibru, deoarece în condiţii practice durata reacţiilor este limitată.

**Bibliografie**

1. SURPĂŢEANU, GH., NAUM, N., ABABI, V., VITAN, F. şi CONSTANTINESCU, M. Rev. Chim., 30, nr. 1, 1979, p. 15.
2. * * * Landold Börnstein Zahlenwerte und Funktionen, II, nr. 4, 1961, p. 261.
3. * * * Manualul inginerului chimist, II, Ed. tehnică, Bucureşti, 1952, p. 1454, 1560.
4. NAUM, N., VITAN, F., ABABI, V. şi SURPĂŢEANU, GH. Bul. Inst. Polit., Iaşi, 1978, XXIV (XXVIII), nr. 3—4, p. 57.



# recenzii

O. SMIGELSCHI şi AL. WOINAROSCHY; **Optimizarea proceselor chimice,** Bucureşti, Ed. tehnică, 1978.

Metodele de optimizare au căpătat o recunoaştere generală pentru utilitatea lor în proiectarea şi operarea unităţilor industriei chimice. Datorită unui aparat matematic, de regulă ceva mai complex, ele n-au căpătat încă răspîndirea pe care importanţa economică o cere.
Lucrarea „Optimizarea proceselor chimice", elaborată de prof. dr. ing. O. Smigelschi şi asist. ing. Al. Woinaroschy, va contribui în mod neîndoios la introducerea mai largă a metodelor de optimizare.
Deşi în literatura străină, cît şi în cea română, au apărut în ultimii ani relativ numeroase alte lucrări de optimizare, cu conţinuturi şi obiective variate, totuşi cartea recenzată are un specific care merită subliniat.
Trebuie menţionat, în primul rînd, faptul că metodele de optimizare, ca tehnici matematice de lucru, nu sînt specifice unui anumit domeniu industrial sau tehnic, ci au un caracter general. Prin marea sa varietate şi prin dificultatea problemelor pe care le pune, industria chimică, are meritul de a fi contribuit la dezvoltarea teoretică a multor domenii de optimizare. Astfel, se poate remarca faptul, că multe manuale de optimizare au fost scrise de cercetători sau cadre didactice cu formaţie universitară de ingineri chimişti. Prin aceasta se evidenţiază şi faptul că optimizarea proceselor din industria chimică cere un grad de particularizare, care dacă nu este satisfăcut reduce considerabil utilitatea lucrării respective.
Cartea recenzată îndeplineşte cele două cerinţe menţionate. Ea este rodul unei bogate experienţe didactice a celor doi autori, obţinută în predarea şi aplicarea optimizării proceselor în industria chimică, şi este ilustrată cu aplicaţii concrete în acest sens.
Cartea este deosebit de accesibilă. Tratarea fiecărui capitol este progresivă, începînd cu o introducere teoretică, limitată la strictul necesar înţelegerii subiectului, şi continuînd cu tehnici şi algoritmi din ce în ce mai evoluaţi. Expunerea este clară, şi cu toată aparenta dificultate a problemelor tratate, fiecare aspect poate fi urmărit cu uşurinţă. Un merit deosebit îl are contribuţia critică a autorilor la evaluarea metodelor de optimizare; celor mai multe metode li se precizează eficacitatea şi domeniul de aplicare cel mai favorabil. Pentru cititor aceasta constituie o orientare valoroasă, care îl scuteşte să utilizeze o anumită metodă de optimizare într-un caz nepotrivit.
În lucrare sînt urmărite toate etapele rezolvării unui calcul de optimizare, pornind de la formularea problemei pînă la aplicarea metodei de căutare a optimului ce corespunde problemei formulate prezentarea aspectelor teoretice ale metodelor este rezumată la strictul necesar, pentru cei interesaţi mai mult în această direcţie făcîndu-se trimiteri la literatura de specialitate. Un spaţiu larg este acordat exemplificărilor: fie simple aplicaţii numerice în scopul uşurării înţelegerii respectivei tehnici, fie exemple complexe de optimizare a unor procese practice de inginerie chimică. În cadrul acestora din urmă s-a urmărit ca pe parcursul lucrării să fie acoperite majoritatea domeniilor ingineriei chimice: procese hidrodinamice, de transfer de căldură şi de masă, ingineria reacţiilor. Majoritatea aplicaţiilor sînt finalizate în programe de calcul în limbajul FORTRAN IV alcătuite sub formă de subrutine, care pot fi asamblate în mod variat, pentru a răspunde unui mare număr de probleme de optimi rare.
Primele capitole ale lucrării (cap. 1—3) abordează aspectele legate de formularea problemelor de optimizare în ingineria chimică: construirea criteriului de optimizare şi stabilirea modelului matematic al procesului În cadrul acestora s-a acordat o atenţie specială unor domenii mai puţin cunoscute de inginerii chimişti: calculul şi estimarea diferitelor tipuri de cheltuieli şi modelarea statistică a proceselor.
În partea a doua a lucrării (cap. 4—8) sînt expuse principalele clase de metode de rezolvare a problemelor de extrem, spaţiul cel mai larg fiind acordat metodelor directe (cap. 5) ce constituie principalul instrument de optimizare din industria chimică.

R. MIHAIL

M. IOVU: **Chimie organică**. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1978, 614 pag.

Elaborată după programa analitică de chimie organică a facultăţilor de farmacie, cartea este destinată în primul rînd studenţilor farmacişti, dar ea este utilă şi altor studenţi cărora li se predau cursuri de chimie organică precum şi inginerilor chimişti şi petrolişti.
Metodele moderne de investigare şi principalele clase de compuşi organici sînt prezentate în 20 de capitole, şi anume:
În primul capitol „Introducere", se defineşte chimia organică şi se face un scurt istoric.
În următoarele două capitole sînt prezentate noţiuni privind structura atomilor (cu deosebire a celor de carbon) şi a moleculelor organice.
Capitolul al patrulea, intitulat „Identificarea şi determinarea structurii compuşilor organici", cuprinde probleme de chimie organică-fizică. Astfel, este prezentată succint folosirea spectrelor de microunde, a spectrelor infraroşii, Raman, electronice, de rezonanţă, magnetică nucleară, de rezonanţă para-magnetică electronică, de masă şi a refracţiei moleculare, parachorului şi momentelor de dipol la stabilirea structurii moleculare a compuşilor organici. Tot succint sînt prezentate şi metodele cromatografice, care se adaugă la metodele chimice folosite pentru identificarea şi separarea compuşilor organici din amestec. Tabelele şi graficele din acest capitol, multe inedite, uşurează înţelegerea multiplelor probleme foarte actuale tratate într-un volum restrîns la numai 30 de pagini.
În capitolul al cincilea sînt tratate sumar probleme privind energia de legătură, de disociere şi de formare.
Datele şi problemele tratate în primele cinci capitole fac apel la principalele clase de compuşi organici prezentaţi în capitolele următoare.
Capitolele 6—20 cuprind principalele clase de compuşi organici: hidrocarburi, compuşi halogenaţi, compuşi hidroxilici, compuşi carboxilici, derivaţi ai acidului carbonic, compuşi conţinînd funcţiunea carboxil alături de alte funcţiuni, compuşi organici cu azot, compuşi bifuncţionali cu grupe funcţionale diferite, compuşi organici cu sulf, compuşi organici ai siliciului, fosforului şi arsenului, compuşi organo-metalici, hidraţi de carbon, compuşi heterociclici, compuşi naturali cu schelet poliizoprenic, coloranţi şi compuşi macromoleculari. Aceste clase de compuşi organici sînt prezentate didactic. După nomenclatură şi clasificare, se dau metode de obţinere, proprietăţi fizice şi caracterizări spectrale, proprietăţi chimice şi reprezentanţi.
O atenţie deosebită se acordă nomenclaturii, prezentîndu-se atît nomenclatura recomandată de IUPAC, cît şi cea vulgară.
Metodele de obţinere nu sînt tratate exhaustiv şi selectiv ţinînd seamă de importanţa lor practică şi generalitatea lor.
Proprietăţile fizice sînt date comparativ cu ale altor clase de compuşi, în corelare cu structura chimică.
Datorită importanţei lor analitice şi pentru stabilirea structurii moleculelor organice, proprietăţile spectrale sînt prezentate în subcapitole separate, intitulate „Caracterizări spectrale".
Proprietăţile chimice sînt date sistematic, după tipuri de reacţie, adesea sub forma unor scheme.
Problemele de stereochimie şi mecanisme de reacţie nu sînt grupate în capitolul introductiv, cum se face adesea în tratatele de chimie organică, ci se găsesc în capitolele unde ele se întîlnesc prima dată. Tratarea acestor probleme în capitolele introductive ar fi trebuit să fie elementară, limitată de cunoştinţele de chimie organică dobîndite în liceu. Tratarea în alte capitole, după dobîndirea de cunoştinţe suficiente, se poate face la nivelul actual. Indexul alfabetic de la sfîrşitul cărţii facilitează mult folosirea ei.

N. MIHĂILĂ

* * *

FLORIN DANEŞ
MIOARA FILIPESCU
LAURENŢIU FILIPESCU

# Verificarea procedeului de evaluare a solubilităţii în apă a sistemelor ternare saline

D.C. 541.8:541.123.3

**The method and the algorithm presented by the authors for the calculus of the complete solubility isotherm from minimum 2 experimental points in systems made of two salts with common ion and water without formation of double salts and solid solutions were tested on 399 isotherms containing 3395 solubility data, in 103 saline systems with bond ions 1—3, ionic masses 7—300 g/ion gram and atomicity 1—25. The calculus algorithm proved to be stable in 91% of cases on the whole and in 99.5% of the cases for the 200 isotherms which represented averaged data after several authors. Dispersion for 95% of the isotherms is 3% for the data on the whole and 1.5% for the averaged data.**

## MODELUL ŞI ALGORITMUL DE CALCUL

În lucrările [1] şi [2] autorii au propus un model matematic şi, respectiv, un algoritm de calcul pentru izotermele de solubilitate în sisteme ternare acvosaline de tipul I după Fitch [3] — sisteme în care nu se formează cristale mixte sau săruri duble şi în care apare un singur eutonic, cele două faze solide reprezentînd astfel cele două săruri anhidre cu ion comun.

Modelul exprimă solubilitatea în sistemul ternar în funcţie de solubilităţile $s_i$ — $(i \in \{1,2\})$ ale celor două săruri pure şi de cele două constante de interacţiune $K_{12}$, $K_{13}$ între perechile de ioni de semn contrar al sarcinii:

$$(Z_k + Z_3) \ln (y/s_k) + Z_3 \ln x_k + \\ + K_{k3}(y + yx_k - 2s_k) + K_{j3}y(1 - \\ - x_k) Z_k/Z_j + DZ_kZ_3(Z_k + Z_3) E = 0 \quad (1a)$$

în care 1, 2 sînt indici ai sărurilor sau ai ionilor proprii sărurilor, 3 indicele ionului comun, iar $k$ şi $j$, putînd lua valorile 1 şi 2, sînt indici ai sării care precipită, respectiv ai sării care nu precipită (de exemplu pe ramura de solubilitate a sării 1, $k = 1$ şi $j = 2$, iar pe ramura de solubilitate a sării 2- invers); $x_k$ este fracţia echivalentă a ionului propriu, $x_k = n_k/(n_k + n_j)$, în care $n_k$, $n_j$ sînt cantităţile de ioni în val/kg solvent; $y$ — concentraţia totală a soluţiei, în val/kg; s — solubilităţile sărurilor pure, în aceleaşi unităţi; $Z$ — valenţele ionilor în modul; $D$ — constanta lui Debye — Hückel pentru logaritmii neperieni ai coeficienţilor molali de activitate, $D$ fiind, după cum s-a stabilit în [1], o funcţie de temperatură $t$:

$$D = 1{,}1327 + 1{,}498 \cdot 10^{-3}t + 1{,}19 \cdot 10^{-5}t^2 \quad (1b)$$

în timp ce $E$ reprezintă expresia:

$$E = \{1 + [s_k(Z_k + Z_3)/2]^{-1/2}\}^{-1} - \\ - \{1 + [y(Z_1x_1 + Z_2x_2 + Z_3)/2]^{-1/2}\}^{-1} \quad (1c)$$

Algoritmul propus permite determinarea întregii curbe de solubilitate cînd se cunosc, în afară de solubilităţile sărurilor pure, cel puţin două puncte experimentale (sau numai eutonicul) necesare determinării constantelor $K$. În caz că se dispune de mai multe puncte experimentale, algoritmul din [2] permite obţinerea abaterilor valorilor $y$ calculate cu relaţiile (1) faţă de valorile $y$ experimentale, adoptînd în calcul: valorile experimentale ale proporţiei celor doi ioni $(x)$ şi valorile $K$ obţinute prin minimizarea sumei:

$$\sum W_i(y_i/Y_i - 1)^2 = \min. \quad (2a)$$

în care $Y_i$ este valoarea $y$ experimentală în punctul $i$ al izotermei, iar $y_i$ — valoarea $y$ calculată din relaţia (1) pentru punctul $i$ prin aproximarea:

$$y_i = Y_i - F_i(Y_i)/F_i'(Y_i), \quad (2b)$$

în care $F_i$ este funcţia de $y$ din membrul $I$ al egalităţii (1), iar $F_i'$ — derivata acestei funcţii în raport cu $y$. Ponderea $W_i$ a fost aleasă invers proporţională cu efectul abaterii relative a concentraţiei totale asupra funcţiei $F$:

$$W_i = [Y_iF_i'(Y_i)]^{-2} \quad (2c)$$

Condiţia de minim (2a) este echivalentă cu un sistem de două ecuaţii implicite în necunoscutele $K_{13}$ şi $K_{23}$, sistem rezolvat printr-un procedeu iterativ.

Programul de calculator continuă iteraţiile pînă ce ambele valori $K$ se reproduc la iteraţii succesive cu diferenţe sub $10^{-4}$, numărul maxim de iteraţii fiind limitat la 50.

În această lucrare, procedeul de calcul al curbelor de solubilitate expus a fost supus verificării pentru un număr mare de date experimentale.

**Tabelul 1**

SISTEME SALINE TRATATE

În ordine: sursa bibliografică, ionii proprii ai celor două săruri, ionul comun (formulele moleculare ale ionilor — fără sarcină), urmate de trei cifre în paranteză rotundă, reprezentînd în ordine valențele celor trei ioni (în modul). Asterisc — la sistemele cu date experimentale mediate.

SISTEME CU CATION COMUN

[4] Na, K, Cl (111*) Na, K, Br (111) Na, K, J (111) Li, N, Cl (111) Li, Na, $CO_3$ (112) Li, K, $CO_3$ (112) Li, $NH_4$, Cl (111) Li, Mg, Cl (121) Li, Ba, Cl (121) Na, K, $SO_4$ (112*) Na, K, $HCO_3$ (111) Na, K, $CO_3$ (112) Na, K, $B_4O_7$ (112) Na, K, $B_5O_8$ (111) Na, $NH_4HCO_3$ (111) Na, $NH_4$, $CO_3$ (112) Na, $NH_4$, $B_4O_7$ (112) Na, Ba, Cl (121) K, $NH_4$, F (111) K, $NH_4$, Cl (111) K, Ca, Cl (121) K, Sr, Cl (121) K, Ba, Cl (121) $NH_4$, Ba, Cl (121) Mg, Ca, Cl (221) Na, Mg, Cl (121*) Na, Mg, $SO_4$ (122*) Na, Ca, Cl (121*) K, Mg, Cl (121*).
[8] K, $(C_2H_5)_3NH$, Cl (111) K, $(C_2H_5)_3$ NH, $HCO_3$ (111) K, $(C_2H_5)_3$ NH, $H_2PO_4$ (111) K, $(C_2H_5)_3$ NH, $NO_3$ (111) [4, 12] Na, $NH_4Cl$ (111), [5] K, $NH_2CONH_3$, $NO_3$ (111), [25] $HOCH_2CH_2NH_3$, Ce, Cl (131), [15] Na, K, $ClO_4$ (111), [16] Rb, $NH_4$, $ClO_4$ (111), [17] Cs, Al, $NO_3$ (131), [18] $C_6H_5NH_3$, Dy, $NO_3$ (131), [19] Mn, Co, $CH_3COO$ (221), [22] Li, Ce, Cl (131) și Na, Ce, Cl (131), [24] Ca, Fe, $NO_3$ (231).

SISTEME CU ANION COMUN

[4] Cl, J, Na (111) Cl, J, K (111) F, $SO_4$, Na (121) F, $B_4O_7$, Na (121) Cl, $CO_3$, Na (121*) Cl, $B_4O_7$, Na (121) Br, $CO_3$, Na (121) J, $SO_4Na$ (121) $HCO_3$, $SO_4$, Na (121) $CO_3$, $SO_4$, Na (221*) Cl, $SO_4$, Li (121) Br, $HCO_3$, Na (111) F, Cl, Na (111) Cl, $HCO_3$, Na (111*) $HCO_3$, $CO_3$, Na (121*) $SO_4$, $B_4O_7$, Na (221) Cl, $SO_4$, Mg (122*) Cl, OH, Na (111) OH, $SO_4$, Ca (122) Cl, OH, Sr (112) $HCO_3$, $B_4O_7$, Na (121) $BO_2$, $CO_3$, Na (121) $CO_3$, $B_4O_7$, Na (221) F, Cl, K (111) Cl, $B_4O_7$, K (121) Cl, $B_5O_8$, K (111) J, $SO_4$, K (121) $HCO_3$, $CO_3$ K (121) $B_5O_8$, $B_4O_7$, K (121) Cl, J, $NH_4$ (111) Cl, $SO_4$, $NH_4$ (121) Cl, $HCO_3$, $NH_4$ (121) Cl, $CO_3$, $NH_4$ (121) Cl, $B_4O_7$, $NH_4$ (121) $HCO_3$, $SO_4$, $NH_4$ (121) $SO_4$, $B_4O_7$, $NH_4$ (221).
[8] Cl, $HCO_3$, $(C_2H_5)_3$ NH (111) Cl, $H_2PO_4$, $(C_2H_5)_3$ NH (111) Cl, $NO_3$, $(C_2H_5)_3$ NH (111) Cl, $H_2PO_4$, K (111) [8, 9] Cl, $NO_3$, K (111) [4, 8, 9] Cl, $SO_4$, K (121*) [4, 10, 11] $SO_4$, $CO_3$, K (221) [4, 8] Cl, $HCO_3$, K (111) [4, 14] Cl, $CO_3$, K (121) [4, 6] $BO_2$, $B_4O_7$, Na (121) [26] $NO_2$, OH, Rb (111), [6] Cl, $PO_4$, Na (131) și $HPO_4$, $PO_4$, Na (231) [12] Cl, $NO_3Na$ (111), [15] $ClO_4$, $CrO_4$, K (121), [13] Cl, $SO_3$, $NH_4$ (121) și Cl, $SO_3$, Na (121) [11] $HCO_3$, $SO_4$, K (121), [20] $JO_3$, OH, K (111) și $JO_3$, OH Rb (111), [21] $JO_3$, $NO_3$, Li (111) și $JO_3$, $NO_3$, Cs (111), [23] $NO_2$, $BO_2$, Na (111).

**Date experimentale utilizate.**

S-au utilizat 3395 „puncte" (perechi de concentrații ale celor două săruri pe curba de solubilitate a uneia dintre ele) de pe 399 de izoterme de solubilitate din 103 sisteme saline, figurate împreună cu sursele bibliografice în tabelul 1. Sistemele sînt formate din 75 de săruri și hidroxizi de tipurile 11, 12, 13, 22 și 23 (cele două cifre reprezentînd valențele celor doi ioni), în sisteme apărînd majoritatea combinațiilor posibile ale valențelor celor 3 ioni: 11/1, 11/2, 12/1, 12/2, 22/1, 13/1, 23/1 (în ordine: cele două valențe ale ionilor proprii la numărătorul fracției și valența ionului comun la numitor). Sărurile sînt formate din 16 cationi și 22 de anioni de atomicități 1—23; masele moleculare și echivalente sînt 7—175 (ioni) și 37—358 (săruri). Temperaturile izotermelor au variat între —20 și 300°C.

O parte din date (659 de puncte de pe 71 izoterme din cele 12 sisteme marcate prin asterisc în tabelul 1) reprezintă valori experimentale mediate ponderat de autorii culegerii [4], ca urmare a analizei critice a rezultatelor diferiților cercetători.

La aproximativ 35% din izoterme, una sau două din cele două faze solide reprezintă cristalohidrați.

Rezultatele calculului sînt prezentate în două forme diferite:

a) pentru fiecare izotermă se prezintă valorile concentrațiilor ambelor săruri în fiecare punct (și anume fracția echivalentă $x_1$ a sării 1, molalitatea experimentală și cea calculată), faza solidă care precipită în flecare punct, abaterea relativă a molalității calculate față de cea experimentală, ca în tabelul 2;

**Tabelul 2**

CALCULUL PUNCTELOR IZOTERMEI — EXEMPLU SISTEM 60 APA + SARE 1 — CLORURA DE AMONIU, $NH_4$ (Z = 1) Cl(Z = —1) + SARE 2 — IODURA DE AMONIU, $NH_4$(Z = 1) J(Z = —1) VALENȚE 1 1 1, MASE MOLEC. 53,497; 144,960; 1 IZOTERME MAX. 50 CICLURI, ER. ABS. CONSTANTE SUB 0.100E—03

| Temperatura °C | Curba | X1 % | Concentrații totale, val/kg | | Eroare relativă, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | experimental | calculat | |
| 25,00 | 1 | 100,000 | 7,3416 | | |
| | 1 | 94,827 | 7,4058 | 7,5312 | 1,693 |
| | 1 | 91,568 | 7,5477 | 7,6597 | 1,484 |
| | 1 | 89,360 | 7,6184 | 7,7502 | 1,729 |
| | 1 | 85,909 | 7,9167 | 7,9001 | —0,209 |
| | 1 | 80,688 | 8,1230 | 8,1427 | 0,243 |
| | 1 | 76,746 | 8,1802 | 8,3403 | 1,956 |
| | 1 | 74,591 | 8,4940 | 8,4571 | —0,434 |
| | 1 | 69,777 | 8,7177 | 8,7334 | 0,180 |
| | 1 | 65,526 | 8,8216 | 8,9999 | 2,020 |
| | 1 | 61,386 | 9,0828 | 9,2863 | 2,240 |
| | 1 | 59,326 | 9,3958 | 9,4420 | 0,491 |
| | 1 | 57,249 | 9,3977 | 9,6028 | 2,182 |
| | 1 | 54,160 | 9,9127 | 9,8638 | —0,493 |
| | 1 | 52,972 | 9,9036 | 9,9690 | 0,660 |
| | 1 | 49,872 | 10,0538 | 10,2591 | 2,042 |
| | 1 | 49,208 | 10,3466 | 10,3271 | —0,188 |
| | 1 | 46,413 | 10,8777 | 10,6168 | —2,398 |
| | 1 | 39,999 | 11,5594 | 11,3979 | —1,397 |
| | 1 | 35,582 | 12,0746 | 12,0489 | —0,212 |
| | 1 | 31,482 | 12,7683 | 12,7652 | —0,024 |
| | 1 | 26,979 | 13,9570 | 13,7221 | —1,683 |
| | 2 | 26,979 | 13,9570 | 14,4672 | 3,654 |
| | 2 | 0,000 | 12,1896 | | |

b) pentru fiecare sistem sînt prezentate global izotermele, indicînd temperatura, numărul de ecuații disponibile pentru calcularea constantelor, numărul

**Tabelul 3**

ERORI MEDII ŞI MAXIME, CONSTANTE DE INTERACŢIUNE. EXEMPLU DE CALCUL, SISTEM 69
APA + SARE 1 — CLORURA DE MAGNEZIU, MG 1 (Z = 2) 2 Cl 1 (Z = — 1)
APA + SARE 2 — CLORURA DE CALCIU, CA 1 (Z = 2) 2 Cl 1 (Z = — 1)
VALENŢA 2 2 1, MASE MOLEC. 95.234—110.994, 11 IZOTERME, MAX. 50 CICLURI, ER. ABS. CONSTANTE SUB 0.100 E —03
CENTRALIZATOR CONSTANTE

| Nr. | Temperatură | Ecuaţii | Cicluri | Constante interacţiune | | Erori relative | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $K_{13}$ | $K_{23}$ | medie | maximă |
| 1 | −30,00 | 8 | 4 | 0,1723 | 0,0739 | 1,845 | −3,304 |
| 2 | −30,00 | 5 | 4 | 0,0353 | −0,1061 | 4,393 | 7,190 |
| 3 | −25,00 | 5 | 3 | 0,0366 | −0,0946 | 2,423 | −3,885 |
| 4 | −15,00 | 5 | 3 | 0,2283 | 0,1778 | 1,373 | −2,083 |
| 5 | −15,00 | 10 | 3 | 0,2023 | 0,1102 | 0,597 | −0,996 |
| 6 | −10,00 | 5 | 3 | 0,2602 | 0,2037 | 0,963 | −1,791 |
| 7 | −5,00 | 5 | 4 | 0,2265 | 0,1613 | 1,586 | −2,258 |
| 8 | 0,00 | 9 | 2 | 0,2147 | 0,1682 | 0,383 | −0,595 |
| 9 | 0,00 | 4 | 3 | 0,1978 | 0,1414 | 0,830 | 1,184 |
| 10 | 0,00 | 5 | 4 | 0,2415 | 0,2036 | 1,343 | −2,676 |
| 11 | 15,00 | 5 | 3 | 0,1464 | 0,1095 | 1,298 | −2,032 |

de iteraţii efectuat, valorile obţinute pentru $K_{13}$ şi $K_{23}$, eroarea medie pătratică şi eroarea maximă, ca în exemplul din tabelul 3.

INTERPRETAREA REZULTATELOR

**1. Eroarea medie a izotermei**

a. *Eroarea medie şi maximă*

Eroarea medie este definită prin:

$$\varepsilon = \left[ \sum_{i=1}^{N_E} (y_i/Y_i - 1)^2/N_E \right]^{1/2} \qquad (3)$$

şi reprezintă abaterea relativă pătratică medie a molalităţii calculate faţă de molalitatea experimentală pentru ansamblul punctelor izotermei cu proporţii $x$ date ale ambilor ioni. Definiţia (3) este aplicabilă, desigur, numai izotermelor deflnite prin cel puţin trei ecuaţii de tip (1a); aceste izoterme sînt în număr de 302, incluzînd 3201 puncte din 91 de sisteme;

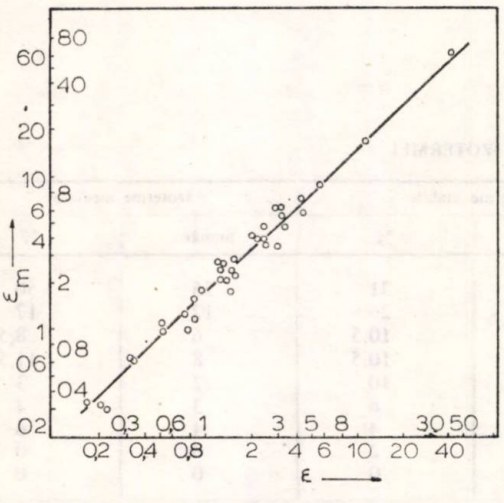



Fig. 1. Eroarea medie pătratică şi eroarea maximă
Izoterme cu 5 ecuaţii.

în cazul altor 97 de izoterme s-a dispus de numai 2 ecuaţii, ceea ce a permis determinarea constantelor $K_{13}$ şi $K_{23}$, dar nu şi obţinerea unor informaţii despre satisfacerea ecuaţiei (1a) de către datele experimentale.

Pentru cele 302 izoterme la care s-a dispus de cel puţin trei ecuaţii a fost, de asemenea, calculată eroarea maximă — $\varepsilon_m$'-, eroarea punctului pentru care abaterea relativă $(y_i/Y_i - 1)$ este cea mai mare în valoare absolută. Se constată că $\varepsilon_m$ creşte odată cu $\varepsilon$ şi scade odată cu numărul de puncte ale izotermei. Variaţia $\varepsilon_m$ cu $\varepsilon$ este destul de regulată, după cum se vede în figura 1, care reprezintă ansamblul datelor pentru cele 36 de izoterme cu $N_E = 5$ ecuaţii; panta dependenţei este cu o bună aproximare 1, aşa încît raportul erorii maxime şi medii poate fi considerat constant, pentru $N_E$ dat. În cazul $N_E = 5$, se obţine pentru mărimea $[\lg(\varepsilon_m/\varepsilon)]$: media 0,2157 şi dispersia 0,0703: analog, pentru cele 18 izoterme cu $N_E = 10$, mărimea $[\lg(\varepsilon_m/\varepsilon)]$ are media 0,2883 şi dispersia 0,0570. Astfel, corelaţia între $\varepsilon_m$ şi $\varepsilon$ este suficient de strînsă, raportul celor două mărimi crescînd însă cu creşterea numărului de ecuaţii. Pentru caracterizarea izotermei se adoptă în continuare eroarea medie, deoarece variaţia acestei mărimi este mai puţin aleatoare decît variaţia erorii maxime.

b. *Convergenţa procedeului iterativ*

Pentru 28 din cele 302 izoterme, valorile $K$ nu au rămas stabile după 50 de cicluri. În 91% din cazuri însă (274 izoterme) procedeul iterativ adoptat a dus la valori $K$ stabile în mai puţin de 50 de cicluri (în medie 6 cicluri). Diferenţa mare dintre media numărului de cicluri în sistemele rapid convergente (6) şi valoarea-limită 50 sugerează că mărirea valoriilimită a numărului de cicluri (la 100 sau 200, de exemplu), nu poate ameliora substanţial situaţia izotermelor în care nu s-au obţinut valori K stabile, pentru aceste cazuri fiind vorba, probabil, nu de o convergenţă lentă, ci de valori divergente sau oscilante.

În cazul izotermelor în care convergența nu a fost obținută, eroarea a fost, de asemenea, mare, după cum se observă din datele tabelului 4.

**Tabelul 4**

PRECIZIA COMPARATIVĂ PENTRU IZOTERMELE CU ITERAȚII CONVERGENTE ȘI DIVERGENTE

| Eroare relativă medie, % | Sisteme convergente | | Sisteme divergente | |
|---|---|---|---|---|
| | număr | % | număr | % |
| 0—10 | 257 | 94 | 16 | 58 |
| 10—30 | 17 | 6 | 6 | 21 |
| peste 30 | 0 | 0 | 6 | 21 |
| total | 274 | | 28 | |

Se poate conchide că apariția nestabilităților în valorile K iterate este legată de erorile experimentale sau de puterea insuficientă a algoritmului de rezolvare adoptat, ceea ce impune elaborarea unui algoritm ameliorat, de exemplu unul care aproximează molalitatea totală printr-o serie Taylor cu 3 termeni în loc de 2, sau care folosește la rezolvarea sistemului de ecuații o schemă cu relaxare.

Pentru utilizarea practică a procedeului de calcul propus este importantă compararea izotermelor convergente și divergente din punctul de vedere al nivelului de încredere al datelor calculate. Pentru izotermele cu algoritm convergent, eroarea medie a fost în 90% din cazuri sub 7,2%, iar pentru izotermele divergente valoarea erorii medii la același nivel de 90% încredere este inacceptabil de mare: 45% eroare medie. De aceea, este indicat să nu se ia în considerare izoterma calculată dacă numărul de iterații-limită a fost atins înainte de obținerea convergenței.

c. *Distribuția erorilor medii*

Distribuția erorilor medii este prezentată în tabelul 5 pentru ansamblurile:

— toate izotermele pentru care se poate calcula eroarea ($N_E > 2$);
— toate izotermele stabile;
— toate izotermele mediate.

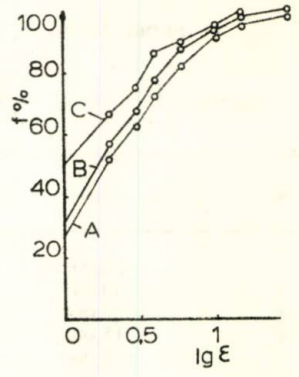



Fig. 2. Distribuția frecvenței erorii medii:
*A* — toate izotermele;
*B* — izoterme stabile;
*C* — izoterme din date mediate.

Se observă că în toate cele trei cazuri frecvența unei clase de erori scade cu mărimea erorii.

Figura 2 reprezintă frecvența relativă cumulată a erorii medii. În toate cazurile se observă un ritm inegal de creștere a erorii cumulate, ceea ce indică o proveniență eterogenă a erorii medii. Ritmul de creștere a erorii cumulate este determinat atît de eroarea experimentală, cît și de eroarea modelului propus sau eroarea algoritmului.

Comparînd eroarea izotermelor avînd date experimentale mediate cu eroarea ansamblului izotermelor, se observă că medierea ameliorează sensibil precizia: o eroare sub 1% apare în 50% din izotermele mediate, față de numai 28% din ansamblul sistemelor. Nu stabilitatea iterațiilor este cauza acestei diferențe: pentru ansamblul izotermelor stabile, procentul erorilor sub 1% depășește numai cu puțin (31%) valoarea corespunzătoare pentru ansamblul general. Cauza diferențelor între ansamblul datelor mediate și ansamblul general este, deci, eroarea experimentală.

O evaluare a erorii experimentale se poate obține comparînd eroarea medie pătratică, la grad de încredere 90%:

$$\bar{\varepsilon}_{90} = \left[\sum_{j=1}^{j=0,9N} \varepsilon_j^2/0,9N\right]^{1/2} \qquad (4)$$

**Tabelul 5**

DISTRIBUȚIA ERORII MEDII A IZOTERMEI

| Eroare, % | Toate izotermele | | Izoterme stabile | | Izoterme mediate | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | număr | % | număr | % | număr | % |
| 0—1 | 85 | 28 | 85 | 31 | 35 | 50 |
| 1—2 | 72 | 24 | 71 | 26 | 12 | 17 |
| 2—3 | 32 | 10,5 | 29 | 10,5 | 6 | 8,5 |
| 3—4 | 30 | 10 | 29 | 10,5 | 8 | 11,5 |
| 4—6 | 30 | 10 | 27 | 10 | 2 | 3 |
| 6—10 | 24 | 8 | 16 | 6 | 3 | 4 |
| 10—15 | 14 | 4,5 | 11 | 4 | 4 | 6 |
| 15—30 | 9 | 3 | 6 | 2 | 0 | 0 |
| peste 30 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| total | 302 | | 274 | | 70 | |

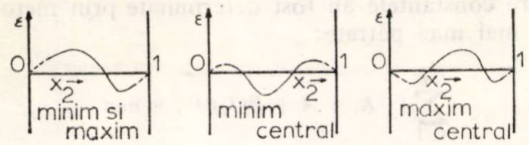



Fig. 3. Tipuri de variație a erorii locale cu fracția molară.

unde $\varepsilon_j$ este eroarea medie a izotermei $j$, izotermele fiind numerotate în ordinea valorilor ε crescătoare, iar $N$ — numărul de izoterme al ansamblului. Se obține pentru ansamblul tuturor izotermelor $\bar{\varepsilon}_{90} = 3{,}8\%$, iar pentru ansamblul izotermelor mediate $\bar{\varepsilon}_{90} = 1{,}9\%$ — de două ori mai mică. În consecință, trei sferturi din dispersia totală: $(3{,}8^2—1{,}9^2)/3{,}8^2 = 0{,}75$ se datorește impreciziei datelor experimentale. Aportul acestui factor este de fapt și mai mare, dacă se ține cont că la mediere autorii culegerii [4] au rotunjit concentrațiile celor două săruri în % greutate pînă la 0,1%, ceea ce duce la modificări importante atît ale molalității totale, cît și ale fracției molale a sărurilor, mai ales pentru concentrații mici ale uneia din săruri.

Se poate, deci, explica că precizia încă redusă a procedeului (3,8%) se datorește în cea mai mare parte erorii experimentale, nefiind însă excluse ameliorări în continuare prin modificarea algoritmului, deoarece în algoritmul actual punctele cu solubilitate mică (solubilitate totală mică, raport $x_2/x_1$ sau $x_1/x_2$ mic) au o pondere prea mare.

## 2. Factori fizici ce influențează precizia prevederii izotermei

Gradul de adecvare a modelului propus poate fi stabilit analizînd factorii de care depinde eroarea medie a izotermei. Pentru aceasta, s-au comparat frecvențele diferitelor caracteristici fizice pentru ansamblul tuturor izotermelor, pe de o parte, și pentru ansamblul izotermelor cu eroare medie ce depășește 10%, pe de altă parte.

Astfel, s-au stabilit următoarele:

— Temperatura $t$ a izotermei nu corelează cu eroarea medie, deși aceasta ar fi fost de așteptat pe baza faptului că dependența constantei Debye-Hückel de $t$ (relația (2a)) a fost stabilită pentru intervalul 0—100°C și extrapolată pentru un interval mult mai larg, de la 10 la 300°C.

— Raportul $r_1/r_2$ al razelor cristaline ale ionilor proprii celor două săruri, raport care după P e r e l' m a n [27], determină apariția sărurilor duble (raport mult mai mare decît 1), a cristalelor mixte (raport apropiat de 1) sau a sistemelor cu eutonic simplu (raport intermediar), nu influențează eroarea medie. De asemenea, pentru sistemele la care se formează cristale mixte la anumite temperaturi, izotermele de la temperaturile la care există eutonice simple nu prezintă erori medii mai mari. Astfel, prezența posibilă în sistem a unor altor faze solide decît cele două săruri nu are efect asupra adecvării modelului propus, cu excepția posibilă a unor săruri duble solide.

— Sistemele cu cristalohidrați nu prezintă erori medii semnificativ mai mari decît sistemele cu săruri anhidre, deși raționamentul termodinamic prin care au fost deduse ecuațiile de bază nu a ținut cont de hidratarea ionilor.

— Erorile mari sînt mai frecvente dacă valența unuia sau mai multor dintre ioni este mai mare ca 1. Erori mari apar în special în sistemele cu cationi trivalenți ($Dy^{3+}$, $Ce^{3+}$, $Fe^{3+}$).

— Natura sistemului salin are o influență notabilă asupra erorii medii: în cele mai multe cazuri, apariția unor erori medii mari la o anumită izotermă face probabilă apariția unor erori simultan la celelalte izoterme ale sistemului.

— Erorile mari apar frecvent cînd una din săruri este puțin solubilă (sub 0,1 mol/kg), mai ales cînd a doua sare este mult mai solubilă (raport $s_2/s_1 > 10$).

— Corelația cea mai puternică cu erorile mari se constată la sistemele în care una sau alta dintre săruri este foarte solubilă ($s > 10$ mol/kg).

Acest fapt sugerează că pentru astfel de cazuri modelul trebuie corectat, de exemplu corectînd compoziția reală a soluției (hidratare, complexare) sau introducînd un alt tip de concentrații decît molalitatea (fracție molară, molaritate).

Informații suplimentare despre rolul factorilor fizici asupra preciziei modelului propus se pot obține analizînd variația erorii de la un punct la altul al izotermei, pe baza tabelelor de tipul tabelului 3.

Adesea (55% din izoterme) dependența $\varepsilon(x_2)$ este total neregulată, mai ales pentru săruri cu solubilitate mică în valoare absolută sau în comparație cu solubilitatea celeilalte sări.

Desigur, în această situație cauza erorilor mari nu poate fi decît imprecizia; datelor experimentale. În 10—12 cazuri se constată o variație regulată a erorii de-a lungul izotermei; cel puțin în o parte din aceste cazuri, cauza erorii trebuie să rezide în inadecvarea modelului. Cele trei tipuri de variație regulată întîlnite sînt prezentate în figura 3. Tipurile cu minimum central sînt rare ($Ca^{2+}/Fe^{3+}/NO_3^-$, $Cl^-/NO_3^-/K^+$ și $Na^+/K^+/ClO_3^-$), ca și cele cu maxim central ($OH^-/JO_4^-/Rb^+$), ultimele două sisteme fiind, de altfel, de tipul cu $s_2/s_1 > 10$ și deci cu erori experimentale mari. Relativ mai frecvente sînt sistemele în care variația $\varepsilon(x_2)$ prezintă un maxim și un minim: $Li^+/Mg^{2+}/Cl^-$, $Na^+/NH_4^+/CO_3^{2-}$, $K^+/Ca^{2+}/Cl^-$ (4 izoterme), $OH^-/SO_4^{2-}/K^+$ și $K^+/(C_2H_5)_3NH^+/H_2PO_4^-$ (2 izoterme). În al doilea dintre aceste sisteme, cauza abaterilor poate fi hidroliza carbonatului de amoniu, iar în ultimul — tendința pronunțată a fosfatului diacid de potasiu de a forma multiple modificații cristaline metastabile. În celelalte trei cazuri, explicația cea mai plauzibilă constă în apariția unor complecși ($MgCl^+$, $CaCl^+$ eventual $KSO_4^-$) care modifică proporția speciilor ionice din soluție. Același fenomen explică, probabil, apariția unor erori mari în sistemele cu cationi trivalenți.

Erorile mari corelează, de asemenea, relativ puternic cu:

— apariția unor valori neverosimile (sub —0,2 sau peste +0,3) ale constantelor de interacțiune;

— valori extreme (sub 2%, peste 98%) ale fracției molare $x_1$ în eutonic. Apariția unor asemenea valori este condiționată, de regulă, de rapoarte $s_2/s_1$ peste 10 (sau sub 0,1).

## DETERMINAREA CONSTANTEI DE INTERACȚIUNE

Procedeul propus este destinat, în special, calculării curbei de solubilitate, dar concomitent se obțin date despre constantele de interacțiune a diferitelor perechi anion-cation.

Precizia determinării $K_{ij}$ prin procedeul propus este redusă [deoarece expresia $E(x, m, K_{12}, K_{13})$ este relativ puțin sensibilă la variația $K_{ij}$], dar analiza datelor experimentale arată că în general se obțin rezultate acceptabile: $K_{ij}/Z_iZ_j \in (-0{,}1;\ 0{,}2)$, iar odată cu creșterea temperaturii $K_{ij}$ scade în valoarea absolută. De regulă, $K_{ij}$ este pozitiv.

O evaluare cantitativă a lui $K$ și a variației sale cu $T$ s-a efectuat pentru perechea de ioni $Na^+$ și $Cl^-$, la care s-a dispus de cele mai multe date experimentale: 858 de ecuații, reprezentînd tot atîtea puncte (eutonicele fiind numărate de 2 ori) pe 107 izoterme, respectiv tot atîtea valori $K(Na^+/Cl^-)$ la 24 temperaturi, în 15 sisteme. Temperaturile sînt cuprinse între —10 și +300°C, iar sistemele includ ca al treilea ion 7 cationi și 8 anioni, ambele tipuri de ioni cu valențe variind între 1 și 3, atomicități între 1 și 5 (cationii) sau 1 și 11 (anionii) și mase moleculare între 7 și 140 (cationii) sau 17—145 (anionii), cel de-al treilea ion fiind: $Li^+$, $K^+$, $NH_4^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Ce^{3+}$, $OH^-$, $J^-$, $NO_3^-$, $HCO_3^-$, $SO_3^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$ sau $PO_4^{3-}$.

Datele K sînt de precizii diferite, atît din cauză că izotermele corespund unor numere de ecuații $N$ diferite, cît și pentru că abaterea medie procentuală $\varepsilon$ a punctelor calculate variază de la o izotermă la alta. De asemenea, precizia diferă pentru că în unele sisteme (și anume cu ionii $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $HCO_3^-$ și $CO_3^{2-}$) datele experimentale sînt mediate, iar în celelalte nu. Trei izoterme ($OH^-$, 0°C; $SO_3^{2-}$, 60°C și $NO_3^-$, 125°C) prezintă instabilități (după 50 de cicluri nu s-a ajuns la valori $K$ diferind cu mai puțin de $10^{-4}$ în două iterații succesive). De acești patru factori s-a ținut cont folosind relația de ponderare:

$$w = \frac{20N}{C_1(C_2 + \varepsilon^2)} \qquad (5)$$

în care $C_1$ ia valoarea 2 pentru izotermele „nestabile" și 1 pentru cele stabile, iar $C_2$ este dispersia medie: 2 pentru izotermele din sisteme cu date mediate și 4, pentru cele din sisteme cu date nemediate. La cele 19 izoterme cu numai 2 puncte (la care deci nu există o evaluare a erorii) s-a adoptat $\varepsilon^2 = C_2$. Factorul 20 este destinat obținerii unei valori $w$ întregi.

Mărimile de calcul [temperatura, sistemul, $K$, $N$, $\varepsilon$ și valorile $w$ calculate cu relația (5)] sînt prezentate în tabelul $A_1$ din anexă.

Datele satisfac dependența:

$$K = 66{,}333/T - 0{,}1137 \pm 0{,}0197 \qquad (6)$$

în care constantele au fost determinate prin metoda celor mai mici pătrate:

$$\sum_{i=1}^{N_T} (-K_i + A + B/T_i)^2 W_i = \min$$

ducînd la:

$$A = D_A/D_S, \quad B = D_B(/D_s, \quad D_A = S_yS_{xx} - S_xS_{xy},$$

$$D_B = S_0S_{xy} - S_{xy}, \quad D_S = S_0S_{xx} - S_x^2, \quad S_0 = \sum W_i,$$

$$S_x = \sum W_i/T_i, \quad S_{xx} = \sum W_i/T_i^2, \quad S_y = \sum W_iK_i,$$

$$S_{xy} = \sum W_iK_i/T_i,$$

$i$ fiind indicele temperaturii, iar însumările — de la $i = 1$ la $i = N_T$, cu $N_T = 24$ numărul de temperaturi; $W_i$ — ponderea temperaturii; $K_i$ — constanta de interacțiune la temperatură dată. Valorile $W_i$, $K_i$ se obțin prin medierea valorilor constantelor $k_j$ pentru diversele sisteme (cu $j$ indicele sistemului la temperatura dată):

$$W_i = \sum_{j=1}^{N_S} w_{ij}; \qquad K_i = \sum_{j=1}^{N_S} w_{ij}k_j/W_i$$

unde, conform relației (5):

$$w_{ij} = 20N_{ij}/C_1(j)\left[C_2(j) + \varepsilon_{ij}^2\right]$$

În dependența (6), 0,0197 reprezintă dispersia determinată prin relația:

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^{N_T} (-K_i + A + BT_i)^2 W_i \Big/ \sum_{i=1}^{N_T} W_i\right]^{1/2} \qquad (7)$$

Datele relației (6) pot fi interpretate termodinamic prin intermediul funcțiilor de exces $\Delta H^E$ și $\Delta S^E$ ale

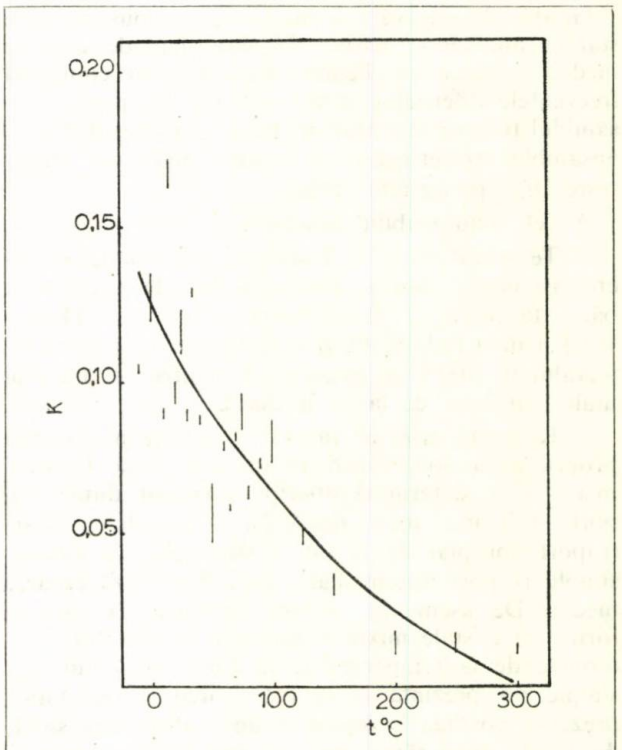



Fig. 4. Politerma constantei de interacțiune $K^+$—$Cl^-$— toate sistemele.

interacțiunii dintre ionii $Na^+$ și $Cl^-$ cu formare de perechi ionice: $\Delta H^E = 66{,}333 \cdot 1{,}9864 = 132$ cal și $\Delta S^E = 0{,}11537 \cdot 1{,}9864 = 0{,}23$ cal/grad. Valoarea $\Delta H^E$ este de ordinul de mărime uzual pentru interacțiunile de amestecare în soluții fără legături de hidrogen [28], iar valoarea foarte mică $\Delta S^E$ sugerează aplicabilitatea teoriei soluțiilor regulare a lui Hildebrand și Scott [29] și Prigogine [30].

Precizia datelor obținute este însă foarte redusă, după cum se observă din figura 4, unde se reprezintă dependența dată de ecuația (6) și datele experimentale, figurate ca segmente verticale de lungime proporțională cu ponderea. Erorile provin atît din inadecvarea relației propuse la calculul constantelor, cît și din alegerea unui algoritm care minimizează abaterea concentrației totale, și nu abaterea valorilor K obținute în diferite puncte. Considerăm puțin probabil, totuși, ca modificarea algoritmului să reducă prea mult dispersia politermei experimentale K(T) față de curba teoretică, mai ales că datele K(T) prezintă diferențe notabile de la un sistem ternar la altul.

De exemplu, în sistemul $Na^+/Cl^-/Mg^{2+}/H_2O$, pentru care se dispune de date mediate la 0, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300°C, calculul analog duce la:

$$K = 114{,}384/T - 0{,}221262 \pm 0{,}03925 \qquad (8)$$

cu valori de 228 cal, respectiv 0,44 cal/grd pentru entalpia și, respectiv, entropia de exces ale interacțiunii; se poate conchide că extrapolarea constantelor de interacțiune ionică de la un sistem la altul nu este de recomandat. Cauzele diferențelor $K_{ij}$ între sistemele ternare pot consta în:

— variația interacțiunii de pereche ionică cu concentrația totală a soluției (în cazul sistemului cu $Mg^{2+}$, solubilitatea totală este mult mai mare decît în alte sisteme analoage care conțin, de asemenea, $Na^+$ și $Cl^-$) sau cu molalitățile celor doi parteneri de interacțiune;

— existența unor interacțiuni importante între perechile de ioni de același semn al sarcinii; aceste interacțiuni au fost neglijate în tratarea considerată,

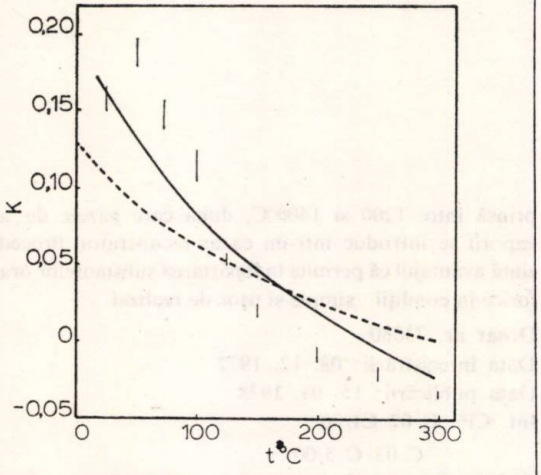



Fig. 5. Politerma constantei de interacțiune $K^+/Cl^-$ în sistemul $K^+/Mg^{2+}/Cl^-$.

care a presupus existența unor interacțiuni de pereche numai între ioni de semn contrar;

— Prezența unor complecși stabili, în concentrație mare.

Cele trei efecte menționate nu pot fi deosebite în modelul dat, ceea ce face necesară elaborarea unui model mai complex adecvat determinării constantelor de interacțiune. Pe baza modelului prezentat se poate, însă, prevedea destul de bine curba de solubilitate din date experimentale.

O ameliorare a preciziei la prevederea variației cu temperatura a constantelor de interacțiune și a solubilității în sistemele ternare de tipul menționat poate fi, de asemenea, obținută utilizînd o dependență K(T) triparametrică, în locul dependenței de forma:

$$K = A + BT^{-1} \qquad (9)$$

utilizată mai sus, dependență care folosea numai doi parametri. De exemplu, pentru constanta $K(Na^+/Cl^-)$ în sistemul cu $Mg^{2+}$ se observă din figura 5 că abaterile variază regulat cu $T$, fiind negative la temperaturi scăzute sau ridicate și pozitive la valorile intermediare ale temperaturii. Aceasta permite să se prevadă o reducere importantă a dispersiei la utilizarea unei dependențe care are, de exemplu, forma:

$$K = A + BT^{-1} + C \ln T \qquad (10)$$

dependență corespunzînd unei valori constante [dar nu nule, ca în relația (9)] a capacității calorice de exces a interacțiunii:

$$-\Delta C_p^E = T[d^2(KT)/dT^2] = C$$

## CONCLUZII

Procedeul propus permite evaluarea întregii curbe izoterme de solubilitate a unui sistem ternar format din apă și două săruri cu ion comun, cu condiția ca în sistem să apară numai două faze solide, conținînd fiecare numai unul din ionii proprii ai celor două săruri. Cele două faze solide pot fi atît anhidre, cît și hidratate, iar temperatura poate varia nelimitat.

Pentru aplicarea procedeului este necesar să se cunoască fie compoziția eutonică, fie compozițiile a două puncte de pe curba de solubilitate, alături de cele două solubilități $s_1$, $s_2$ ale sărurilor pure.

La o precizie redusă a datelor experimentale, precizia evaluării concentrației totale $y$ (la o proporție $x_1$ dată a ionilor proprii) este în medie de 3,8%; pentru date experimentale precise, eroarea medie de evaluare a mărimii $y$ scade sub 1,9%. Ambele erori se referă la un grad de încredere de 90%.

Numai în cazuri izolate (9%), eroarea medie depășește 10%. Aceste situații sînt relativ frecvente atunci cînd: $s_1 < 0{,}1$ mol/kg, $s_1 > 10$ mol/kg, $s_2/s_1 > 10$ sau cînd în soluție se pot forma complecși între ionul comun celor două săruri și unul din ionii apei sau ionul propriu unei sări, probabilitatea fenomenului de complexare între ionii sărurilor fiind mai mare în cazul ionilor (în special cationilor) bi — și, mai ales, trivalenți.

Probabilitatea unor erori mari crește, de asemenea, dacă constantele de interacțiune sînt situate în afara intervalului [—0,2; 0,3], dacă eutonicul este deplasat

spre extremitatea curbei de solubilitate ($x_1$ sub 2%) sau dacă convergența nu este atinsă în 20 de iterații.

Deși elaborat în scopul evaluării curbei de solubilitate, modelul propus permite, de asemenea, evaluarea aproximativă a constantelor de interacțiune între perechi de ioni de semn contrar; caracteristicile termodinamice ale interacțiunii, obținute din curba de solubilitate, au valori compatibile cu teoriile uzuale ale soluțiilor. Studiul variației cu temperatura a constantelor de interacțiune duce la concluzia că se pot prevedea nu numai izotermele, ci și politermele de solubilitate în sisteme ternare, în timp ce extrapolarea constantelor de interacțiune de la un sistem ternar la altul nu este precisă.

Din analiza efectuată asupra a circa 6 800 de concentrații pe curba de solubilitate rezultă cîteva căi de ameliorare a procedeului de evaluare în scopul lărgirii sferei de aplicabilitate la un procent și mai mare din sistemele posibile, decît în prezent:

— Modificări ale ecuațiilor de bază: corecții de complexare și hidratare, înlocuirea molalităților prin alte tipuri de concentrații, introducerea interacțiunilor între ioni de același semn.

— Modificări ale algoritmului: modificarea ponderii punctelor experimentale așa încît ponderi mai mici să corespundă unor valori $y$ sau $x$ mici; introducerea unor termeni superiori la dezvoltarea în serie Taylor a concentrației totale în jurul valorii experimentale; adoptarea unui procedeu de rezolvare a sistemului de ecuații mai puternic decît actualul procedeu iterativ.

— Pentru determinarea exactă a constantelor de interacțiune și a variației lor cu temperatura, algoritmul de calcul poate fi modificat, ceea ce se speră că poate duce la valori ale constantelor din interacțiune variind mai puțin de la un sistem la altul și, deci, la posibilitatea evaluării integrale a politermelor de solubilitate în sisteme ternare chiar atunci cînd nu se cunosc decît proprietățile sărurilor pure.

**Bibliografie**


1. DANEȘ, F., FILIPESCU, L. și DANEȘ, S., Rev. Chim., **28**, 1977, p. 945.
2. DANEȘ, F., FILIPESCU, M. și FILIPESCU, L., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 130.
3. FITCH, B., Ind. Eng. Chem., **62**, 1970, p. 6.
4. „Spravochnik po rastvorimosti solevykh sistem", red. Zhdanovskiy A.A., vol. 2, Goskhimizdat, Leningrad 1953.
5. MARKALOUS, F. ș.a., Chem. Prum., **21**, 1971, p. 377.
6. TEEPLE, I., „The Industrial Development of Searles Brines", Chemical Catalog Co. Inc., New York, 1929.
7. „Geterogennye ravnovesiya iz neorganicheskikh i organicheskikh soedineniy", ILIM, Frunze, 1974.
8. FILIPESCU, L., Teză de doctorat, Institutul politehnic — București, București, 1973.
9. ANOSOV, V. YA. și BYZOVA, E. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, S. fiz. khim. anal., **15**, 1944, p. 118.
10. ITKINA, L. S. și KOKHOVA, V. F., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., S. fiz. khim. anal., **26**, 1955, p. 242.
11. LUZHNAYA, N. P. și KOSYACHKOVA, SN., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., S. fiz. khim. anal., **25**, 1954, p. 345.
12. LABASH, J. și LUSBY, G., Canad. J. Chem., **33**, 1955, p. 774.
13. USPENSKAYA, L. N. și BERGMAN, A. G., Zhur. obshchey khim., **25**, 1955, p. 2028.
14. SLIVKO, T. A. ș.a., Zhur. Neorg. Khim., **15**, 1970, p. 559.
15. DRUZHININA, G. V., și a., Zhur. Neorg. Khim, **12**, 1967, p. 1386.
16. MOLCHANOV, YA. YA. și GOLUBEV., O. F., Zhur. Neorg. Khim, **21**, 1976, p. 247.
17. ARKHIPOV, S. M. ș.a., Zhur. Neorg. Khim, **21**, 1976, p. 275.
18. KATAMANOV, V. L. și ZHURAVL'EV, E. F., Zhur. Neorg. Khim., **51**, 1976, p. 805.
19. TUDOROVSKAYA, G. L. ș.a., Zhur. Neorg. Khim., **21**, 1976, p. 1346.
20. LEPESHKOV, I. N. ș.a., Zhur. Neorg. Khim. **21**, 1976, p. 1353.
21. VINOGRADOV, E. E. și KARATAEVA, M. M., Zhur. Neorg. Chim., **21**, 1976, p. 1664.
22. VAISFEL'D, M. I. ș.a., Zhur. Neorg. Khim. **22**, 1977, p. 1994.
23. SKVORTSOV, V. G. și SADETLINOV, SH. V., Zhur. Neorg. Khim., **22**, 1977, p. 2015.
24. NOVIKOVA, A. N. ș.a., Zhur. Neorg. Khim., **22**, 1977, p. 2017.
25. KALANTSEVA, M. I. și LEVCHENKO, G. V., Zhur. Neorg. Khim., **22**, 1977, p. 2019.
26. POPOVA, T. B. ș.a., Zhur. Neorg. Khim., **22**, 1977, p. 2021.
27. PEREL'MAN, F. M., Rev. Chim. Min. 7, 1970, p. 635.
28. BELOUSOV, V. P. și MORACHEVSKIY, A. G., „Teploty smesheniya zhidkostey", Khimiya, Leningrad, 1970.
29. HILDEBRAND, J. și SCOTT, R., „Regular Solutions", Prentice-Hall, Toronto, 1962.
30. PRIGOGINE, I., „The Moleccular Theory ot Solutions", North-Holland, Amsterdam 1957.


▲ ▲ ▲

# brevet

## PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA APELOR REZIDUALE ȘI A AERULUI CU CONȚINUT DE SUBSTANȚE ORGANOFOSFORICE

**BREVET R.S.R. nr. 63597**

Invenția se referă la un procedeu de purificare a apelor reziduale și a aerului cu conținut de substanțe organofosforice.

În scopul unei epurări avansate, apele pulverizate se introduc într-un focar-ciclon, în care se injectează atît combustibil gazos sau lichid, cît și aer de ardere, constituit din aerul impurificat, se vaporizează instantaneu la o temperatură cuprinsă între 1200 și 1400°C, după care gazele de ardere și vaporii se introduc într-un cazan recuperator. Procedeul prezintă avantajul că permite îndepărtarea substanțelor organofosforice în condiții simple și ușor de realizat.


Dosar nr. 73080
Data înregistrării: 08. 12. 1972
Data publicării: 15. 08. 1978
Int. Cl²: C 02 C1/00
C 02 C 5/00



Titular: Intreprinderea chimică « SINTEZA » — Oradea

IRINA IONESCU
MIHAI DIMA

# Efectul radiațiilor $\gamma$ asupra schimbătorilor de ioni pe bază de antimoniu și fosfor

D.C. 661.183.123

**The data concerning the effect of gamma radiation on the ion exchange characteristics and chemical stability of SbP samples with mole ratio Sb/P = 1.21 and 3.90 are presented. The experiments proved that the characteristics of the samples examined were not effected by the ionization irradiation dose of $10^9$ rs.**

Unele cercetări privind stabilitatea fizică și chimică a rășinilor organice schimbătoare de ioni în medii ionizante au arătat că aceste materiale sînt instabile la radiații $\gamma$ [1—4]. Acțiunea radiațiilor asupra cationiților sulfonici determină micșorarea capacității de schimb ionic a acestora, ca urmare a scindării grupelor sulfonice [5—7].

Capacitatea de schimb ionic a unor rășini organice scade mai mult de 50% față de capacitatea inițială, cînd schimbătorii sînt ionizați la radiații $\gamma$ ce depășesc doza de $10^8$ r. [8—9]. În aceeași doză de radiații $\gamma$ aplicată cationiților și anioniților organici, ultimii manifestă o pierdere mai accentuată a proprietăților de schimb ionic [10, 11].

Stabilitatea redusă a rășinilor organice schimbătoare de ioni la iradiere cauzează utilizarea acestor materiale în practica radiochimică, în medii ionizante și în tehnica combustibililor nucleari.

Comparativ cu rășinile organice, schimbătorii de ioni anorganici prezintă rezistență fizică și chimică ridicată la radiații ionizante [12—15].

Gill în studiul efectuat asupra comportării la iradiere a unor schimbători de ioni anorganici (antimoniat de ceriu, antimoniat de titan, tungstat de ceriu, hexacianoferatul de zirconiu și hexacianoferatul stanic), comparativ cu rășinile organice (Dowex 50—$X_8$ și Amberlite IR—120), a constatat că proprietățile de schimb ionic ale produselor anorganice nu se schimbă după ionizare cu radiații $\gamma$ la doze maxime de $10^9$r. În aceleași condiții de iradiere, rășinile organice cercetate pierd aproximativ 25% din capacitatea de schimb ionic totală [16].

Szirtas și Zsinka, cercetînd efectul radiațiilor $\gamma$ asupra unor caracteristici ale fosfaților de zirconiu, de crom și de ceriu, în stare cristalină și amorfă, au constatat că fosfații de ceriu iradiați prezintă proprietăți ionitice nesatisfăcătoare [17].

## Partea experimentală

Lucrarea are drept scop studiul experimental, al efectului radiațiilor $\gamma$ asupra unor proprietăți fizice și chimice ale schimbătorilor de cationi pe bază de antimoniu și fosfor.

În literatura de specialitate se arată că acești compuși sînt niște fosfați de antimoniu, care prezintă grupe ionitice ($H_2PO_4^-$ și $HPO_4^{2-}$), și ionii schimbabili în mecanismul de schimb ionic sînt $H^+$ proveniți din disocierea grupelor acide fosfatice [18].

Deoarece în lucrările apărute în literatură nu se dau detalii asupra sintezei acestor compuși, autorii și-au propus să experimenteze cîteva condiții de preparare a fosfaților de antimoniu, și anume: variația concentrației soluțiilor de reactanți, a raportului molar Sb/P în soluția inițială, a temperaturii, a duratei de sinteză și a *p*H-ului amestecului de reacție.

În urma acestor cercetări, s-a folosit la sinteză soluție de $SbCl_5 \cdot 1{,}25$ M în HCl 1N (pentru a se evita hidroliza $Sb_{(v)}$) și soluție de $H_3PO_4$.3 M. Raportul molar Sb/P a fost cuprins între 1 și 4. Amestecul de reacție fiind puternic acid ($pH \simeq 0{,}1$), a fost corectat la valoarea $pH \simeq 0{,}5$ prin adăugarea a cîtorva cristale de hexametilentetramină. Sinteza a fost efectuată la temperatura camerei, la o durată de agitare de 30 min. În aceste condiții s-a format un precipitat alb gelatinos, care a fost lăsat în repaus, în soluția-mumă pentru maturare, aproximativ 3 zile.

După filtrare și spălare cu soluție de $H_3PO_4$ 1% (pînă la reacție negativă pentru Sb(V) și cu apă distilată la $pH \simeq 3$—4, precipitatul a fost uscat în etuvă la temperatura de 60°C. În lucrare produsele sintetizate sînt notate prescurtat cu SbP.

Materialul uscat a fost sfărîmat și sortat, iar fracțiunea avînd particule de dimensiuni cuprinse între 0,3 și 0,6 mm a fost folosită pentru date experimentale.

Probele au fost analizate chimic, stabilindu-se conținutul de Sb(V) prin metoda iodometrică [19] și de fosfor prin metoda colorimetrică [20]. Aceste probe nu conțin Sb(III) [21] și nici hexametilentetraamină.

Comportarea la radiații ionizante a SbP s-a urmărit pe compuși cu raport molar Sb/P = 1,20 și 3.90. Compușii au fost iradiați cu izotopi radioactivi de $^{60}Co$ la doze de $10^7$ și $10^9$r, într-o instalație a Institutului de cercetări chimice — București.

**Tabelul 1**

ASPECTUL FIZIC ŞI COMPOZIŢIA CHIMICĂ A PROBELOR IRADIATE ŞI NEIRADIATE DE SbP

| Nr. crt. | Proba de SbP | Doza de radiaţii, r | Aspectul fizic | Compoziţia chimică | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Sb(V) mmoli/g | P mmoli/g |
| 1 | Sb/P = 1,20 | 0 | alb | 3,65 | 3,05 |
| | | $10^7$ | alb | 3,60 | 3,01 |
| | | $10^9$ | alb | 3,60 | 2,98 |
| 2 | Sb/P = 3,90 | 0 | alb | 4,60 | 1,18 |
| | | $10^7$ | alb | 4,61 | 1,19 |
| | | $10^9$ | alb | 4,60 | 1,18 |

**Tabelul 2**

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC A PROBELOR DE SbP IRADIATE ŞI NEIRADIATE

| Nr. crt. | Proba de SbP | Doza de radiaţii, r | Capacitatea de schimb ionic mechiv/g | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Ag^+$ |
| 1 | Sb/P = 1,20 | 0 | 1,96 | 0,98 | 4,60 |
| | | $10^9$ | 1,98 | 1,01 | 4,66 |
| 2 | Sb/P = 3,90 | 0 | 1,33 | 3,32 | 4,77 |
| | | $10^9$ | 1,36 | 3,30 | 4,78 |

Probele au fost cercetate imediat după iradiere şi comparate cu cele neiradiate din următoarele puncte de vedere:

1) aspect fizic şi compoziţie chimică;
2) proprietăţi de schimb ionic: capacitate de schimb ionic şi curbele de titrare potenţiometrică;
3) stabilitate chimică;
4) spectre de absorbţie în IR.

1. *Aspectul fizic şi compoziţia chimică*

Compoziţia chimică a fost stabilită prin determinarea conţinutului de Sb(V) şi de fosfor al probelor iradiate. Datele obţinute sînt prezentate în tabelul 1. Din analizele efectuate s-a constatat absenţa Sb(III), fapt ce demonstrează că, prin iradiere, nu are loc reducerea Sb(V). Aspectul fizic al substanţei tratate este alb, amorf, asemănător cu al substanţei originale.

2. *Proprietăţi de schimb ionic*

a. Capacitatea de schimb ionic. Produsele sintetizate prezentînd proprietăţi de schimb cationic [18], autorii şi-au propus să determine capacitatea de schimb a acestora înainte şi după iradiere, în raport cu ionii $Na^+$, $Ca^{2+}$ şi $Ag^+$.

Capacitatea de schimb a fost stabilită în condiţii statice [22] după următoarea metodă: o cantitate de 0,25 g substanţă a fost introdusă într-un vas conic cu dop rodat. La probe separate s-au adăugat 50 $cm^3$ soluţie 0,1N.NaCl,$CaCl_2$ sau $AgNO_3$. După o agitare intermitentă a probelor timp de 24 ore, în soluţie s-a determinat conţinutul de ioni $Na^+$-flamfotometric, de ioni $Ca^{2+}$-complexonometric cu EDTA şi de ioni $Ag^+$, prin metoda Mohr.

După saturarea cationitului cu contraionii din soluţia de contactare, la echilibru, s-au calculat capacităţile de schimb ionic, exprimîndu-se în mechiv/g. SbP. Datele obţinute şi prezentate în tabelul 2 arată că probele iradiate nu îşi pierd din proprietăţile de schimb ionic, în raport cu ionii studiaţi.

b. Curbele potenţiometrice

Proprietăţile de schimb ionic au fost studiate şi prin determinarea curbelor de titrare potenţiometrică [22], pe probe de SbP cu raport molar Sb/P = 1,20 şi 3,90, ionizate la doze de radiaţii de $10^9$ r. Probele originale şi cele iradiate au fost tratate cu o soluţie 1N.NaCl şi 0,1N.NaOH. Măsurarea *p*H-ului s-a făcut la o valoare constantă, cu un electrod de sticlă, la un *p*H-metru MV.84-Carl-Zeiss-Jena. Determinările au fost efectuate punct cu punct la echilibru. Dependenţa *p*H — volum titrant este prezentată în figurile 1 şi 2. Curbele înregistrate în aceste figuri au un punct de infiexiune ceea ce demonstrează că produsele sintetizate sînt schimbători de ioni monofuncţionali [18]. Faptul că forma curbelor potenţiometrice este aceeaşi şi că valorile *p*H ale probelor iradiate şi neiradiate sînt apropiate arată că radiaţiile $\gamma$ nu afectează în mod sensibil proprietăţile ionitice ale schimbătorului.

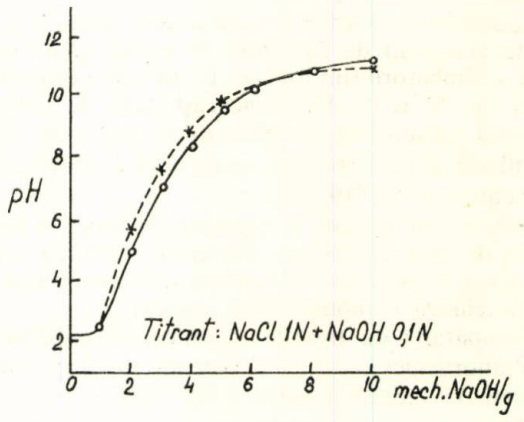



Fig. 1. Curbele de titrare *p*H a probelor de SbP (Sb/P = 1,20):
*1* — proba neiradiată; *2* — proba iradiată.

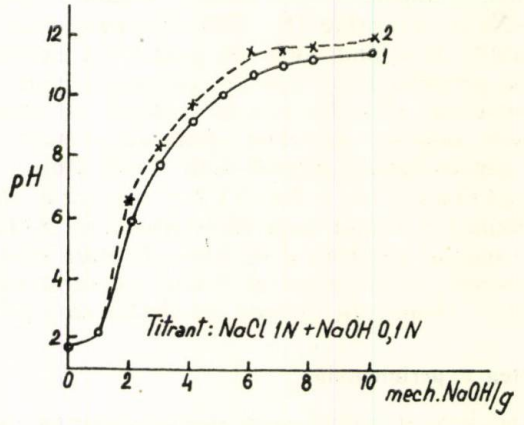



Fig. 2. Curbele de titrare *p*H a probelor de SbP (Sb/P = 3,90):
*1* — proba neiradiată; *2* — proba iradiată.

**Tabelul 3**

HIDROLIZA GRUPELOR FOSFAT ÎN FUNCȚIE DE *p*H (mmoli $PO_4^{3-}$/g)

| Nr. crt. | Schimbători de ioni | Proba | *p*H | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1 | SbP(Sb/P = 1,20) | neiradiată | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,09 | 0,20 | 0,33 |
| | | iradiată | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,10 | 0,19 | 0,30 |
| 2 | SbP(Sb/P = 3,90) | neiradiată | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,08 |
| | | iradiată | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,10 |
| 3 | ZrP (amorf) | neiradiată | 0,04 | 0,04 | 0,0 | 0,04 | 0,0 | 0,0 | 0,07 | 0,09 |
| | | iradiată | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,0 | 0,06 | 0,08 | 0,12 |
| 4 | CrP (amorf) | neiradiată | 0,12 | 0,13 | 0,12 | 0,15 | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,26 |
| | | iradiată | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,15 | 0,16 | 0,18 | 0,20 | 0,28 |
| 5 | CeP (amorf) | neiradiată | 0,20 | 0,23 | 0,25 | 0,35 | 0,50 | 0,70 | 0,90 | 1,15 |
| | | iradiată | 1,75 | 1,75 | 1,80 | 1,80 | 1,80 | 1,85 | 1,90 | 2,05 |

### 3. *Stabilitatea chimică*

Stabilitatea chimică în mediu acid a probelor de SbP iradiate la doze de $10^9$ r. și a celor neiradiate s-a determinat prin folosirea soluției de HCl cu concentrația 0,01 M-4 M. În acest scop, o cantitate de 0,1 g substanță a fost tratată cu 10 $cm^3$ soluție acidă, și după o agitare intermitentă de 4 zile, în soluție s-a determinat conținutul de Sb(V). Datele calculate, sînt prezentate în figura 3, unde se constată că atît probele iradiate, cît și cele originale au rezistență chimică ridicată în soluție de HCl cu concentrația 3M și manifestă o ușoară instabilitate la concentrații mai mari.

Stabilitatea chimică a fost, de asemenea, efectuată și în soluție de săruri (NaCl.1N) la diferite valori ale *p*H, determinîndu-se cantitatea de grupe fosfat trecută în soluție (tabelul 3). Cantitatea de fosfat este mică pînă la *p*H = 7 și mai mare pentru proba 1 (cu conținut mai ridicat de fosfor), la valori ale *p*H = 8—9.

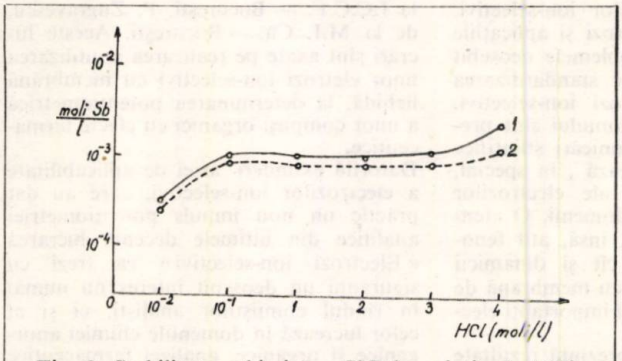



Fig. 3. Stabilitatea chimică a SbP în soluția de HCl: *1* — SbP(Sb/P = 3,90) neiradiată; *2* — SbP iradiat.

Comparativ cu stabilitatea chimică a unor schimbători de ioni anorganici (fosfați metalici) ionizați la doze de $10^9$ r. [17], în funcție de cantitatea de grupe fosfat solubile în soluție, în intervalul de *p*H = =2—9, se constată că conținutul de grupe fosfat al SbP este asemănător cu al fosfatului de zirconiu notat cu ZrP și mult mai mic decît al fosfatului de crom (CrP) și al fosfatului de ceriu (CeP) (tabelul 3). Bazat pe aceste date se poate aprecia că schimbătorii de ioni anorganici au rezistență chimică diferită față de radiațiile ionizante și că fosfatul de antimoniu, în aceste condiții, prezintă stabilitate ridicată.

### 4. *Spectrele de absorbție în IR*

Comportarea la iradiere a fost studiată și prin determinarea spectrelor în IR ale SbP cu raport molar Sb/P = 1.20, iradiat la doze de $10^9$r. S-a ales această probă cu conținut mai ridicat în fosfor, deoarece prezintă rezistență chimică mai slabă la *p*H > 7. Pentru a se putea constata modificările apărute în structura compușilor iradiați, s-a înregistrat și spectrul în IR al probei neiradiate. Probele au fost preparate în pastilă de KBr. Înregistrările s-au efectuat la temperatura camerei, în domeniul 400—3900 $cm^{-1}$, cu un spectrofotometru UR-10.

Spectrele înregistrate (fig. 4) se caracterizează prin benzi de absorbție cu contururi rupte, specifice compușilor amorfi pe bază de antimoniu și fosfor [26].

Potrivit datelor din literatură [23—26], banda de absorbție de la 3 300—3 200 $cm^{-1}$ se referă la vibrațiile ν(OH) ale moleculelor de apă și ale anionului $Sb(OH)_6^-$. Banda de absorbție de la 1 660 $cm^{-1}$ este atribuită vibrației valenței O—P—OH, cea de la 1 410 $cm^{-1}$, vibrației valenței P—OH și cea de la 1040 $cm^{-1}$, valenței P—O—P. Aceste date demonstrează prezența grupelor $PO_4^{3-}$, $HPO_4^{2-}$ și $H_2PO_4^-$ în produsele de sinteză.

Frecvenţele care apar la 770 şi 680 $cm^{-1}$ se referă la vibraţia valenţei Sb—O în octaedrul $SbO_6$, iar cea de la 480 $cm^{-1}$, vibraţiei valenţei Sb—O din Sb—O—Sb.

În figura 4, urmărindu-se spectrul în IR al probei iradiate, se constată o slabă micşorare a benzii de absorbţie la 680, 770 şi 1 660 $cm^{-1}$, comparativ cu benzile de absorbţie din spectrul probei neiradiate. Aceasta presupune o transformare a grupelor O—P—OH şi o schimbare a legăturii Sb—O în octaedrul $SbO_6$. Modificările slabe produse în structura substanţei nu influenţează asupra caracteristicilor acesteia.

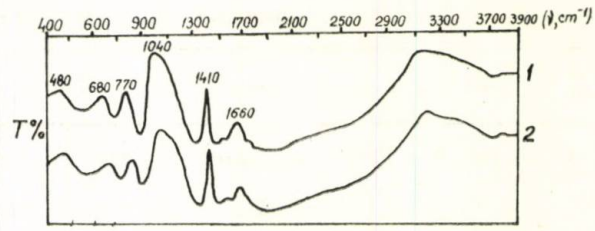



Fig. 4. Spectrele de absorbţie în IR ale SbP:
*1* — proba neiradiată; *2* — proba iradiată.

## Concluzii

Din testările efectuate se poate afirma că schimbătorii de cationi pe bază de antimoniu şi fosfor prezintă stabilitate fizică şi chimică în medii ionizante, la doze de $10^9$r.

— Compoziţia chimică şi aspectul fizic al substanţei nu se schimbă după iradiere.

— Proprietăţile de schimb ionic faţă de ionii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi tranziţionale nu se modifică după iradierea substanţei.

— În soluţie de HCl 3 M probele iradiate prezintă stabilitate ridicată.

— Cantitatea de grupe fosfat ce trece în soluţie este mică, pentru proba cu raport molar Sb/P = =3,90, la $pH > 7$.

— Hidroliza grupelor fosfat a SbP este mult mai redusă decît a CrP şi a CeP în soluţie de $pH = 2—9$.

— Spectrele în IR ale probelor iradiate prezintă slabe modificări ale unor benzi de absorbţie, modificări care nu sînt sensibil reflectate asupra caracteristicilor substanţei.

**Bibliografie**


1. SEMUSIN, A. M. J. Kolloid. **30**, 1968, p. 446.
2. WUCKEL, L. E. Isotopen Technik, **2**, 1962, p. 303.
3. CHISELEVA, E. D. Zh. Fiz. Khim. **36**, 1962, p. 2457.
4. CHISELEVA, E. D. Zh. Fiz. Khim. **39**, 1965, p. 771.
5. PESEK, M. Jaderna Energie, **14**, 1963, p. 313.
6. TULUPOV, P. E. Zh. Fiz. Khim. **42**, 1968, p. 1978.
7. GUTIVA, E. Yad. Energ. **4**, 1976, p. 59.
8. CHISELEVA, E. D. Zh. Fiz. Khim. **41**, 1967, p. 1590.
9. TULUPOV, P. E. Khim. Vys. Energ. **3**, nr. 3, 1969, p. 274.
10. PESEK, M. Radioisotopy, **8**, nr. 2, 1967, p. 151.
11. OLTENAŞU, M. şi KNALL, H. Rev. Chim. **24**, nr. 5, 1973, p. 374.
12. AMPHLETT, C. B. Proc. 2-nd Intern. Conf. on Peaceful uses of Atomic Energy Geneva **28**, 1958, p. 17.
13. YASUSHI, J. Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1963, p. 1316.
14. GROMOV, V. V. At. Energ. U.S.S.R., **14**, 1963, p. 491.
15. ZSINKE, L. şi SZIRTES, L. Radiochim. Radioanal. Letters. **4**, 1970, p. 257.
16. GILL, Y. S. şi TANDON, S. N. Radiochem. Radioanal. Letters, **14**, 1973, p. 379.
17. SZIRTES, L. şi ZSINKE, L. J. Radioanal. Chem. **21**, 1974, p. 267.
18. MATEROVA, E. A. şi BELISKAIA, F. A. Izv. Akad. Nauk. neorg. mater. **5**, nr. 11, 1969, p. 1943.
19. CHARLOT, G. Les méthodes de la chimie analytique. Ed. Masson et Cie, Paris, 1966, p. 605.
20. IONESCU, IR. Rev. Chim. **28**, nr. 7, 1977, p. 690.
21. LITEANU, C. Chim. anal. cant. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, p. 206.
22. HELFFERICH, F. Ion exchange, New-York. Mc. Graw-Hill Book Company. Inc. 1962, p. 75.
23. SIEBERT, H. Z. Anorg. Chem. **301**, 1959, p. 316.
24. BALITCHEVA, T. G. J. Neorg. Khim. **17**, nr. 1, 1972, p. 142.
25. CORBRIDGE, D. E. J. Appl. Chem. **6**, 1956, p. 456.
26. MILITSINA, E. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. neorg. mater. **7**, nr. 5, 1971, p. 806.


◇ ◇ ◇

# recenzie

*** Ion-selective electrodes. **Electrozi ion-selectivi.** Editat de E. Pungor Ed. Academiai Kiado, Budapesta, 1978, 613 pag.

Volumul cuprinde textele complete ale lucrărilor prezentate în cadrul Conferinţei cu tema « Electrozi ion-selectivi », care a avut loc, la Budapesta, între 5 şi 9 septembrie 1977 şi care a reunit cercetători de renume mondial în acest domeniu deosebit de actual al electrochimiei analitice.

Lucrarea conţine un număr de şapte conferinţe plenare care se referă, în general, la tendinţele actuale ale cercetărilor în domeniul electrozilor ion-selectivi. Aceste conferinţe au fost prezentate de: R.G. Bates şi R.A. Robinson, de la Universitatea din Florida (S.U.A.) R.P. Buck, de la Universitatea din Carolina de Nord (S.U.A.), V.A. Dolidze, de la NPO « Analitpribor », Tbilisi (U.R.S.S.), G. Eisenman, de la Şcoala de medicină UCLA, Los Angeles (S.U.A.), W.E. Morf şi W. Simon, de la Institutul federal de tehnologie din Zürich (Elveţia), E. Pungor, de la Institutul pentru chimie generală şi analitică din Budapesta (Ungaria) şi J.D. Thomas, de la UWIST, Cardiff, Wales (Anglia).

În cadrul conferinţelor plenare au fost prezentate diferitele tehnici analitice utilizate în cazul electrozilor ion-selectivi, noi cercetări privind selectivitatea electrozilor ion-selectivi sau utilizarea acestora pentru determinări la temperaturi înalte. Sînt de asemenea expuse unele probleme teoretice privind mecanismul de răspuns al electrozilor ion-selectivi, construcţia de noi electrozi şi aplicaţiile acestora, precum şi problemele deosebit de importante legate de standardizarea măsurătorilor cu electrozi ion-selectivi.

În partea a doua a volumului sînt prezentate cele 48 de comunicări ştiinţifice a căror tematică se axează , în special, pe aplicaţiile analitice ale electrozilor ion-selectivi în diferite domenii. O atenţie deosebită se acordă, însă, atît fenomenelor de transport, cît şi dinamicii comportării electrozilor cu membrană de sticlă, unii dintre cei mai importanţi electrozi de acest tip.

O serie de alte lucrări prezintă rezultate privind electrozii enzimatici, electrozi cu membrană lichidă şi electrozi cu schimbători de ioni.

Încorporarea electrozilor ion-selectivi în diferite sisteme automate şi analizoare constituie de asemenea subiectul unor comunicări cuprinse în volum.

La această Conferinţă au fost prezente şi lucrări din domeniul electrozilor ion-selectivi ale unor cercetători români, cum ar fi: G. Baiulescu, de la Institutul naţional de chimie din Bucureşti: V. Coşofreţ C. Cristescu şi M. Blasnic, de la I.C.C.F. — Bucureşti, P. Zugrăvescu, de la M.I. Ch. — Bucureşti. Aceste lucrări sînt axate pe realizarea şi utilizarea unor eletrozi ion-selectivi cu membrană lichidă, la determinarea potenţiometrică a unor compuşi organici cu efecte farmaceutice.

Datorită extinderi ariei de aplicabilitate a electrozilor ion-selectivi, care au dat practic un nou impuls potenţiometriei analitice din ultimele decenii, lucrarea « Electrozi ion-selectivi » va trezi cu siguranţă un deosebit interes nu numai în rîndul chimiştilor analişti, ci şi al celor lucrează în domeniile chimiei anorganice şi organice, analizei farmaceutice şi medicale, în controlul calităţii apelor etc.

V. MAGEARU

▲ ▲ ▲

LADISLAU KÉKEDY
FIAMMETTA KORMOS

# Electrod semiconductor pe bază de bioxid de staniu

D.C. 621.382.2: 621.3.032.2

**The work resumes the physical and electrochemical properties of the semiconductor electrode based on tin dioxide. The electrode is made of glass coated with tin dioxide (conductive glass), thick of 1—2 μm, which behaves as an n-type extrinsic semiconductor. The advantages of this material consist in its transparency of 85—90% in the visible domain and a high electric conductance, due to a number of charge carriers of $10^{21}/cm^3$, very close to that of the metals ($10^{22}/cm^3$). From an electrochemical point of viewit behaves like the platinum electrode but provides a larger utilisable potentials domain (2300 mV). The conductive glass electrode is used as working electrode in potentiometric, coulometric determinations, in stripping analysis, or in chronopotentiometry. It is the base of some electrochemical sensors for reducing gases (carbon oxide, hydrocarbons), respectively, oxygen, acetone, etc.**

Perfecţionarea senzorilor electrochimici impune studiul unor sisteme electrochimice noi, introducerea de noi materiale pentru electrozi, cu caracteristici favorabile. În acest scop, în ultimii ani, s-a studiat mult un nou material pentru electrod, cu proprietăţi de semiconductor, pe bază de bioxid de staniu. Filmul de bioxid de staniu se depune pe diferite suporturi: metal, cuarţ, dar mai ales pe sticlă.

Acest material a fost preparat prima dată în anul 1950 de M o c h e l [1]. Filmul de bioxid de staniu se obţine în urma descompunerii termice a unor compuşi de staniu (tetraclorură de staniu [2] sau combinaţii organometalice, ca dibutildiacetat de staniu [3], dialchildiclorură de staniu) sub formă de soluţii apoase-alcoolice. Pentru a se îmbunătăţi calităţile filmului, în soluţia compusului de staniu se adaugă dopanţi: Sb(III), Bi(III) şi F(I) [2, 4]. De obicei, depunerea filmului de bioxid de staniu se realizează prin pulverizarea soluţiei de reactivi pe suportul preîncălzit la 500—550°C [1, 2].

Filmul de bioxid de staniu astfel obţinut este cristalin, are o grosime de 1—2 μm şi o compoziţie nestoichiometrică: cu exces de atomi de staniu sau deficit de oxigen (faţă de compoziţia stoichiometrică), conţinînd şi mici cantităţi de clor, provenit din amestecul de reacţie. Compoziţia filmului variază în funcţie de condiţiile depunerii (tabelul 1) [3]. Un film cu conţinut minim de clor se obţine în atmosferă de hidrogen.

Filmul de bioxid de staniu, se comportă ca un semiconductor extrinsec de tipul *n*, datorită impurităţilor prezente în reţeaua cristalină, care modifică numărul purtătorilor de sarcină [2]. Noţiunea de impuritate include, pe de o parte, defectele de structură ale reţelei cristaline, iar pe de altă parte atomii străini în reţeaua cristalină (atomi de clor încorporaţi din reactiv sau agenţii dopanţi utilizaţi).

Nivelul de dopare a filmului determină concentraţia purtătorilor de sarcină, respectiv conductibilitatea electrică. Aceasta din urmă creşte cu mărirea cantităţii de dopant în amestecul de reactivi, dar numai pînă la o anumită limită (aproximativ 3% Sb în reactivul pulverizat) (tabelul 2).

Peste această valoare conductibilitatea scade, datorită unor schimbări de structură [5]. Datele din tabelul 2 arată că, din punctul de vedere al concentraţiei purtătorilor de sarcină, filmul de bioxid de staniu cu $10^{21}$ purtători/$cm^3$ se situează între metale cu $10^{22}$ purtători/$cm^3$ şi semiconductori propriu-zişi, cu $10^{19}$ purtători/$cm^3$ [4].

**Tabelul 1**

COMPOZIŢIA FILMULUI DE $SnO_2$ DEPUS LA DIFERITE TEMPERATURI ÎN ATMOSFERĂ DE AZOT, OXIGEN ŞI HIDROGEN

| Temperatura de depunere, °C | Compoziţia mediului de depunere, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | azot | | | oxigen | | | hidrogen | | |
| | Sn | $O_2$ | $Cl_2$ | Sn | $O_2$ | $Cl_2$ | Sn | $O_2$ | $Cl_2$ |
| 450 | 77,4 | 18,6 | 1,1 | 76,7 | 18,1 | 1,2 | 76,9 | 18,5 | 0,3 |
| 525 | 77,1 | 18,0 | 0,8 | 76,5 | 16,9 | 0,8 | — | — | — |

**Tabelul 2**

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI PURTĂTORILOR DE SARCINĂ ÎN FILMUL DE $SnO_2$ ÎN FUNCȚIE DE CANTITATEA DOPANTULUI (Sb)

| Procente de Sb în reactivul pulverizat | Concentrația purtătorilor de sarcină/cm³ |
|---|---|
| 2,5 | $3,4 \cdot 10^{21}$ |
| 1,0 | $1,1 \cdot 10^{21}$ |
| 0,25 | $2,5 \cdot 10^{20}$ |
| 0,08 | $7,0 \cdot 10^{19}$ |
| 0,00 | $3,2 \cdot 10^{19}$ |

O însușire foarte importantă a filmului de bioxid de staniu o constituie transparența de aproximativ 85—90% în domeniul vizibil, ceea ce permite investigarea pe cale spectrofotometrică a reacțiilor de electrod, utilizîndu-se electrozi de lucru pe bază de $SnO_2$ [4].

Proprietățile electrochimice ale electrodului semiconductor din $SnO_2$ depus pe sticlă (denumit și sticlă conductibilă) se reflectă în voltamogramele înregistrate în diferite soluții. Curba curent-potențial cu baleiaj linear de potențial în HCl 2 M este redată în figura 1. Se observă că în domeniul stratului dublu apare un vîrf catodic și unul anodic bine format, destul de simetric. Laitinen [6] atribuie formarea acestor vîrfuri ionilor de clor adsorbiți pe suprafața electrodului. În soluții libere de clor, ca $H_2SO_4$ (fig. 2, curba *A*), $Na_2CO_3$ (fig. 2, curba *B*) nu apar vîrfuri [7]. Intervalul de potențial utilizabil este de aproximativ 2 300 mV. Acest interval în regiunea anodică este limitat prin degajarea oxigenului sau a clorului în funcție de natura electrolitului, iar în regiunea catodică, de procesul de reducere a ionilor $H^+$ din soluție sau de reducerea bioxidului de staniu la staniu metalic, eventual concomitent de ambele procese.

Studiul comparativ al electrozilor de platină, de aur și de $SnO_2$ arată (fig. 3) că electrodul de sticlă conductibilă pe bază de $SnO_2$ are o serie de proprietăți electrochimice favorabile, de multe ori superioare metalelor nobile, utilizate aproape exclusiv pentru confecționarea electrozilor de lucru, cum ar fi, de exemplu [8]:

— domeniul de potențiale utilizabile mai larg;

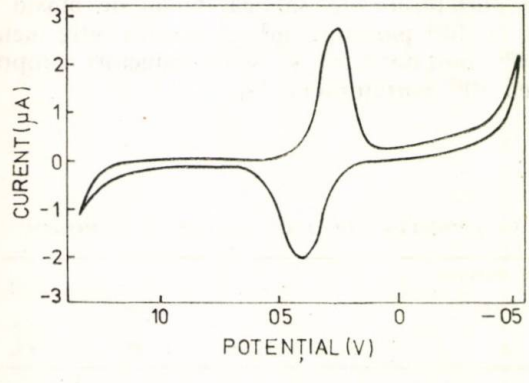



Fig. 1. Electrod semiconductor de $SnO_2$. Voltamogramă în HCl 2M, viteza de baleiaj 0,2 V/s.

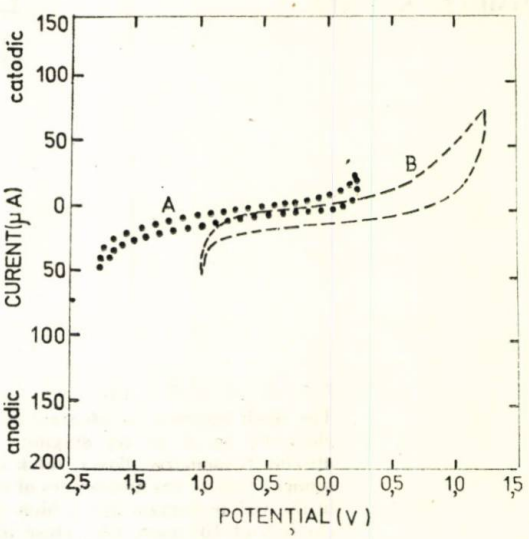



Fig. 2. Electrod semiconductor de $SnO_2$. Voltamogramă ciclică în $H_2SO_4$ 1 N (*A*) și în $Na_2CO_3$ 1 N (*B*).

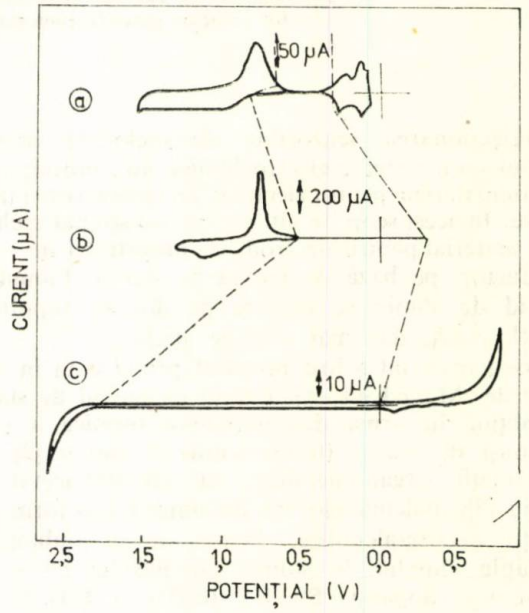



Fig. 3. Voltamograme ciclice cu diferiți electrozi în $H_2SO_4$ 1 N, viteza de baleiaj 87 mV/s:
*a* — electrod de platină; *b* — electrod de aur; *c* — electrod de $SnO_2$.

— absența aproape totală a fenomenelor de suprafață (oxidare, reducere);
— supratensiunea oxigenului este mai mare;
— adsorbția redusă a substanțelor organice tensioactive;
— capacitatea stratului dublu este mai mică;
— transparență în domeniul vizibil;
— durabilitate mai mare;
— se prepară ușor și sînt mai ieftine;
— se pot da forme variate electrozilor.

Începînd cu anul 1974, s-au cercetat proprietățile electrodului chimic modificat, rezultat în urma legării covalente a unor grupări funcționale organice la suprafața electrodului de bioxid de staniu [9, 10].

**Tabelul 3**

COMPARAREA CONSTANTELOR DE VITEZĂ (k) PENTRU DIFERITE REACŢII REDOX PE ELECTROD DE $SnO_2$ ŞI PE ELECTROD DE PLATINĂ

| Sistem | Mediu | Tipul electrodului | $E_{formal}$, V | k, cm/s |
|---|---|---|---|---|
| $Cu^{2+}/Cu^{+}$ 12,5 mM | HCl 1 M | Pt | 0,205 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ |
| | | $SnO_2$ | 0,205 | $1,8 \cdot 10^{-4}$ |
| $Br_2/Br^{-}$ 10 mM | $HClO_4$ 1 M | Pt | 0,92 | reversibil |
| | | $SnO_2$ | 0,92 | $1,2 \cdot 10^{-8}$ |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 5 mM | $H_2SO_4$ 1 M | Pt | 0,435 | $4 \cdot 10^{-4}$ |
| | | $SnO_2$ | 0,435 | $6,3 \cdot 10^{-6}$ |

În acest caz, legăturile se realizează prin reacţia unor combinaţii organosilanici cu grupele —OH de pe suprafaţa electrodului;

$$-\overset{|}{\underset{|}{Sn}}-\Big]-OH + XSiYZR \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Sn}}-\Big]-OSiYZR + HX$$

În urma acestor modificări, electrodul prezintă unele proprietăţi ale grupării fixate. Astfel, dacă se fixează o grupare de alchil-piridiniu electroreductibilă, pe curba de curent — potenţial apare o undă catodică datorită reducerii ionului de $SnO_2/Py(CH_3)^{+}$[10]. Liganzi aminici, de exemplu, etilendiamină, (en) fixaţi la suprafaţa electrodului îşi păstrează proprietăţile de complexare a ionilor metalici [11].

M u r r a y [9] a obţinut un electrod semiconductor modificat cu proprietăţi electrocatalitice pronunţate. Dacă electrodul de $SnO_2$/en este în contact mai îndelungat cu o soluţie neapoasă de $Fe^{3+}$, pe suprafaţa electrodului se formează un monostrat de $Fe^{3+}$ chemosorbit. Voltamograma ciclică a acestui electrod (fig. 4) în acrilonitril prezintă între —1,7 şi —1,4 V o undă catodică largă, ceea ce se interpretează ca o reducere a bioxidului de staniu, catalizată de fier. Se presupune că procesul de transfer al electronilor are loc prin intermediul ionilor de $Fe^{3+}$.

În literatură sînt încă puţine date privind utilizarea electrodului semiconductor pe bază de $SnO_2$. În 1962, C o o p e r [12] îl foloseşte drept electrod indicator la titrări potenţiometrice redox (fig. 5). Electrodul semiconductor se comportă similar cu cel de platină, însă saltul de potenţial este mai mare şi rezultatele sînt mai reproductibile.

L a i t i n e n [2] şi colaboratorii întrebuinţează electrodul semiconductor la generarea electrolitică a Ag(II). Eficienţa coulometrică este mult mai mare pe $SnO_2$ dopat cu stibiu, decît pe platină sau pe aur. Cantităţi mici de elemente radioactive (40μg/1 Am şi 18 μg/1 Np) pot fi determinate prin metode coulometrice. În acest sens, P r o p s t [13] a confecţionat o celulă coulometrică din sticlă acoperită cu film de $SnO_2$, celula servind astfel drept electrod generator. H a r r i n g t o n şi colaboratorii [14] au confecţionat un electrod disc cu inel. Electrodul disc confecţionat din sticlă conductibilă, a fost utilizat la determinarea plumbului prin redizolvare catodică [11]. Electrodul de sticlă conductibilă este mai convenabil pentru analize prin redizolvare, întrucît nu apare fenomenul de formare şi de dizolvare a filmelor de oxid, caracteristic electrodului de platină.

Studiul cineticii unor procese electrochimice pe electrodul semiconductor, s-a efectuat de către E l l i o t [5]. Datele din tabela 3 arată că în cazul sistemelor studiate transferul de sarcină este mai lent pe electrodul de $SnO_2$, decît pe electrodul de platină. Alte sisteme ca $Fe^{3+}$ — *o*-fenantrolină sînt mai reversibile pe acest tip de electrod decît pe electrodul de platină.

Electrodul semiconductor de $SnO_2$ în prezenţa anumitor substanţe îşi schimbă rezistenţa electrică. Datorită acestei proprietăţi, a fost întrebuinţat la realizarea unor senzori pentru gaze. În funcţie de

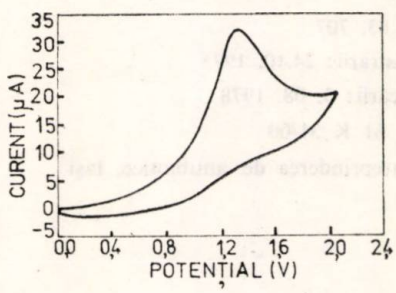



Fig. 4. Electrod semiconductor modificat, $SnO_2$/en cu $Fe^{3+}$ chemosorbit. Voltamogramă ciclică.

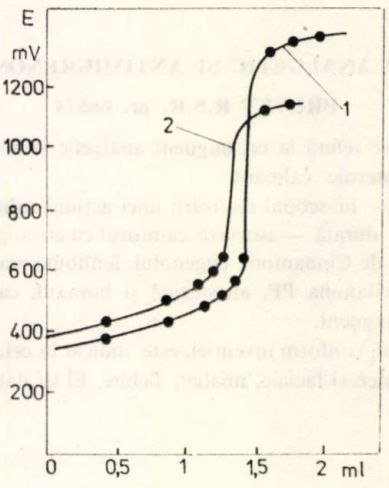



Fig. 5. Curbe de titrare potenţiometrică. Titrarea $Fe^{2+}$ cu $MnO_4^{-}$:
*1* — electrod de $SnO_2$; *2* — electrod de platină.

natura adaosurilor în soluția utilizată la prepararea filmului, se obțin senzori pentru gaze reducătoare, hidrocarburi și oxigen. Acești senzori pot pune în evidență, din amestecuri gazoase, *i*-butanul, metanul și monoxidul de carbon, între limitele de 0—4000 p.p.m. [15]. În prezența a numai 0,01% butan, rezistența electrodului scade la jumătate din valoarea ei inițială.

În ultimii 2—3 ani s-au realizat diferite aparate de control continuu pe baza electrodului semiconductor de $SnO_2$. Cu ajutorul lor se poate determina conținutul de CO din gazele de combustie, se detectează urmele de alcool etilic și acetonă (pînă la $7.10^{-8}$ g/l) în aerul expirat [16], se măsoară $CH_4$ și CO din atmosfera galeriilor de mină. În ultimul caz selectivitatea senzorului depinde de temperatura de lucru. Dacă electrodul se utilizează la 200—400°C, devine sensibil la $CH_4$, iar la —20°C pune în evidență numai monoxidul de carbon [17].

Variația rezistenței unui strat de substanțe (pămînt, nisip, turbă, cărbune) aflate între doi electrozi semiconductori servește la determinarea umidității acestor substanțe [18].

Se poate afirma, deci, că electrodul semiconductor pe bază de bioxid de staniu prezintă proprietăți speciale, care îi permit utilizarea în locul platinei și al aurului, cît și la construirea de senzori electrochimici noi pentru diferite substanțe.

**Bibliografie**


1. MOCHEL, J. M. Brevet S.U.A. 2,522,531 sept. 1950, Chem. Abstr., **45**, 1951, p. 1318e.
2. LAITINEN, H. A. Denki Kagaku, **40**, nr. 10, 1976, p. 626.
3. KANE, J. SCHWEIZER, H. P. și KERN, W. J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 1144.
4. GROTH, R., KAUER, E. și LINDEN, P. CV. Zeitschrift für Naturforschung. **17 a**, 1968, p. 789.
5. ELLIOT, O., ZELMER, O. L. și LAITINEN, H. A. J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 1343.
6. LAITINEN, H. A., VINCENT, C. K. și BEDNARSKI, T. M. J. Electrochem. Soc., **115**, 1968, p. 1 024.
7. KUWANA, T., DARLINGTON, R. K. și LEEDY, D. W. Anal. Chem., **36**, 1964, p. 2 023.
8. ARMSTRONG, N. R., LIN, A. W. C., FUJIHIRA, M. și KUWANA, T. Anal. Chem., **48**, 1976, p. 741.
9. MOSES, P. R. și MURRAY, R. W. J. Am. Chem. Soc., **98**, 1976, p. 7 425.
10. DAVIS, D. G. și MURRAY, R. W. Anal. Chem., **49**, 1977, p. 194.
11. LAITINEN, H. A. și WATKINS, N. K. Anal. Chem., **47**, 1975, p. 1 252.
12. COOPER, W. Nature, **194**, 1962, p. 569.
13. PROPST, R. C. Anal. Chem., **41**, 1969, p. 910.
14. HARRINGTON, G. W., LAITINEN, H. A. și TRENDAFILOV, V. Anal. Chem., **45**, 1973, p. 433.
15. MATSUNAGA, N. Japan Kokai, **74**, 1974, p. 394.
16. KIRMAIER, N. și REIS, A. G.I.T., Fachz. Lab., **21**, nr. 2, 1977, p. 1 066.
17. EICKER, H. Brevet R.F.G., 2313413, 1974. Chem. Abstr. **82**, 127438, 1974.
18. STEVENS, J. E. Brevet Anglia, 1,373,543, 1972. Analyt. Abstr. **29**, 2J92, 1972.


* * *

# brevet

## UNGUENT ANALGETIC ȘI ANTIMIGRENOS

**BREVET R.S.R. nr. 66574**

Invenția se referă la un unguent analgetic și antimigrenos, cu efect puternic calmant.

Produsul — în scopul realizării unei acțiuni calmante superioare și de durată — asociază camforul cu eucaliptolul, mentolul, uleiul de Cinnamom, eugenolul, fenilbutazona, uleiul de Hiosciam, vitamina PP, anestezină și boraxul, care aduc la forma de unguent.

Unguentul, conform invenției, este indicat în cefalee, nevralgii de trigemen și faciale, mialgii, flebite. El își datorește acțiunea puternic calmantă acțiunii revulsive a camforului, eucaliptolului, mentolului, uleiului de Cinnamom și eugenolului, acțiunii antiinflamatorii a fenilbutazonei, acțiunii analgetice a uleiului de Hiosciam și anestezinei, precum și acțiunii hiperemiante a vitaminei PP.


Dosar nr.: 83. 707

Data înregistrării: 24.10. 1975

Data publicării: 3. 08. 1978

Int. Cl². A 61 K 31/00

Titular: Intreprinderea de antibiotice, Iași

OCTAVIAN MĂLĂNCIOIU

# Metode de modelare pentru ecuația căldurii considerînd conductivitatea termică variabilă cu temperatura

D.C. 537.311:536.4

**As a consequence of introducing into the heat equation of the thermic conductivity as a factor dependent on the temperature, an approximation of theoretical calculus to reality is obtained along with great difficulties as to the integration operation. The author suggests two methods of modelling for the heat equation which are based on the analogy between the equational equations of the thermic field and those of the electric field with the help of which one can follow the thermic conductivity as dependent on the temperature. The modelling methods suggested can be applied to all the situations that may appear in the heat transmission field and to other fields which are governed by analogous equations. The last part of the article introduces the modelling technologies as well as some patterns of application.**

În mod obișnuit, în majoritatea cazurilor de transmitere a căldurii, se consideră conductivitatea termică constantă. În realitate aceasta este supusă unor numeroase influențe, cu consecințe importante asupra valorii ei și evident, atunci cînd se consideră constantă, apar abateri mari ale calculelor teoretice față de realitate.

Pentru substanțele solide conductivitatea termică depinde de:

— compoziția chimică;
— starea de agregare;
— temperatura la care are loc procesul;
— presiunea;
— sistemul și gradul de cristalizare;
— puritatea substanței;
— porozitatea;
— anizotropiile;
— stările termice anterioare

Dintre factorii care influențează conductivitatea termică, un loc deosebit îl are temperatura, aceasta întrucît transferul de căldură implică un cîmp neuniform de temperatură, fapt ce determină variația conductivității termice de la punct la punct.

Pe de altă parte, însă, temperaturile nici prea înalte și nici prea scăzute la care, în general, s-a lucrat nu au impus o cunoaștere mai aprofundată a proceselor.

În prezent, cînd pe primul plan se pune problema economisirii energiei, cînd se cere utilizarea acestei energii cu maximum de eficiență, cînd din cauza măririi randamentelor se impune utilizarea de temperaturi din ce în ce mai înalte, cînd prin dezvoltarea criogeniei și cercetărilor în spațiul cosmic se lucrează la temperaturi din ce în ce mai scăzute și uneori foarte scăzute, apare ca foarte necesară o cunoaștere mai aprofundată și în același timp pe domenii din ce în ce mai extinse a tuturor proceselor.

Între acestea se înscrie și cunoașterea mai în aprofunzime a conducției termice, respectiv a influenței temperaturii asupra conductivității termice, atît în domeniul temperaturilor obișnuite, cît și în domeniul temperaturilor extreme.

## I. Considerații asupra conductivității termice a substanțelor solide [7]

În momentul în care a fost necesară introducerea noțiunii de conductivitate termică, aceasta s-a rezolvat prin determinarea ei pe cale experimentală; în acest fel se dispunea de diferite valori ale acesteia, valori ce au permis rezolvarea problemelor de transfer termic și în același timp au dat indicii asupra comportării ei.

Dată fiind imposibilitatea de a se determina pe cale experimentală conductivitatea termică în fiecare stare și avîndu-se în vedere coerența dintre diferitele proprietăți ale substanțelor, s-au căutat relații care să exprime conductivitatea termică în funcție de diferite constante și mărimi mai ușor măsurabile ale corpurilor.

Cel mai mult au fost studiate, din punctul de vedere al conductivității termice, substanțele dielectrice monocristalizate. Studiile asupra lor au adus numeroase clarificări asupra noțiunii în sine.

În figura 1 este reprezentată variația conductivității termice a unui monocristal în funcție de temperatura termodinamică. Este evident faptul că o relație care să exprime alura curbei din figura 1 ar fi foarte complicată, dacă nu chiar imposibilă. Cel mai adesea s-a recurs a se da relații care să exprime variația conductivității termice pe diferite zone, în funcție de parametri predominanți.

O primă teorie asupra acestei chestiuni a fost emisă de Debye în 1914 și continuată de Bragg în 1950, care considerau că mărimea conductivității

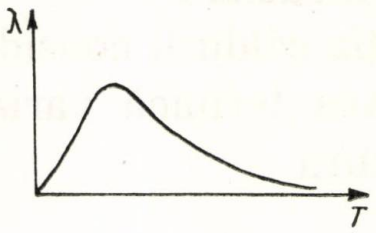



Fig. 1. Conductivitatea termică a unei substanţe dielectrice monocristalizate.

termice a cristalelor s-ar datora vibraţiilor reţelei cristaline. Dacă aceste vibraţii s-ar transmite fără să fie perturbate de nimic, atunci nu ar exista rezistenţe termice, şi deci conductivitatea termică ar fi infinită.

În cadrul acestei teorii se utilizează un parametru important, numit temperatura lui Debye definit prin relaţia:

$$\theta = A \frac{T_t^{1/2} \rho^{2/3}}{T^{5/6}} \qquad (1)$$

în care:

A este un coeficient cuprins între 140 şi 145;
$T_t$ — temperatura de topire a substanţei;
$\rho$ — masa specifică;
$M$ — masa molară.

La temperaturi joase, $T \ll \theta$, se propune pentru conductivitatea termică următoarea relaţie:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{A}{T^3} + \frac{B}{T^3 e^{\theta/\alpha T}} + CT + \frac{D}{T^2} \qquad (2)$$

în care:

$\lambda$ este conductivitatea termică;
$A,B,C$ şi $D$ nişte constante;
$T$ — temperatura termodinamică;
$\alpha$ — un coecifient ce depinde de sistemul de cristalizare.

Termenii care intervin în relaţie au semnificaţiile următoare:

$A/T^3$ — rezistenţa frontierelor şi ia în considerare influenţa dimensiunilor cristalului;
$B/T^3 e\theta/\alpha T$ — rezistenţa întrinsecă şi ia în considerare amortizarea reciprocă a undelor;
$CT$ — rezistenţa inperfecţiunilor şi ia în considerare imperfecţiunile reţelei cristaline;
$D/T^2$ — rezistenţa dislocaţiilor şi ia în considerare dislocaţiile care apar în reţeaua cristalină.

La temperaturi $T \gg \theta$, conductivitatea termică poate fi determinată cu relaţiile:

$$10^3\lambda = 8{,}7 \frac{T_t^{1/2} \cdot \rho^{2/3}}{M^{1/6}} c_p \frac{T_t}{T} \qquad (3)$$

pentru corpuri monoatomice;

$$10^3\lambda = A_2 \left( \frac{T_t \cdot \rho}{M} \right)^{1/2} \frac{m_1}{m_2} \frac{T_t}{T} \qquad (4)$$

pentru corpuri biatomice;

$$10^3\lambda = A_N \left( \frac{T_t \cdot \rho}{M \cdot N} \right)^{1/2} \frac{T_t}{T} \qquad (5)$$

pentru corpuri poliatomice;
în care:

$c_p$ este căldura specifică la presiune constantă;
$A_2$ şi $A_N$ — constante care depind de sistemul de cristalizare;
$m_1/m_2$ — raportul masei atomice a constituentului celui mai uşor faţă de masa atomică a celui mai greu;
$N$ — numărul de atomi din formula chimică.

În privinţa substanţelor dielectrice policristaline studiile au arătat că la acestea conductivitatea termică este mai redusă în raport cu aceeaşi substanţă aflată în stare monocristalizată, cum se poate vedea din figura 2, în care se prezintă conductivitatea termică pentru safir (curba *1*) şi pentru alumină policristalină (curba *2*).

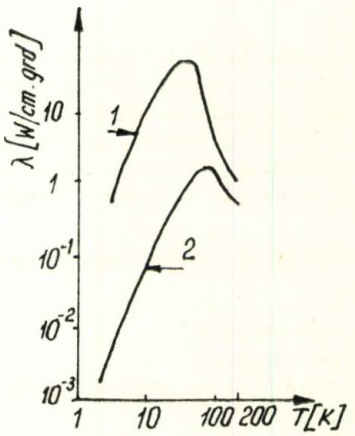



Fig. 2. Conductivitatea termică a safirului (1) şi a aluminei policristaline (2).

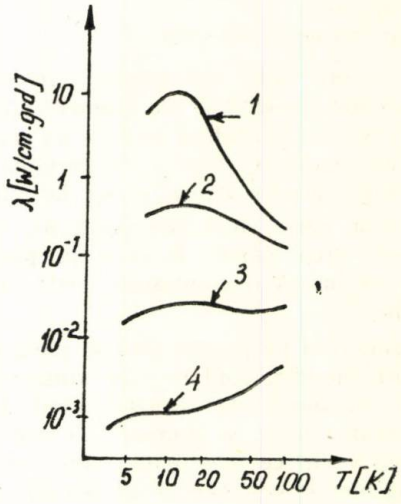



Fig. 3. Variaţia conductivităţii termice în funcţie de gradul de policristalizare: monocristal (1), stare amorfă (4).

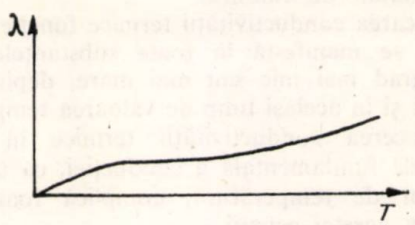



Fig. 4. Conductivitatea termică a siliciului topit.

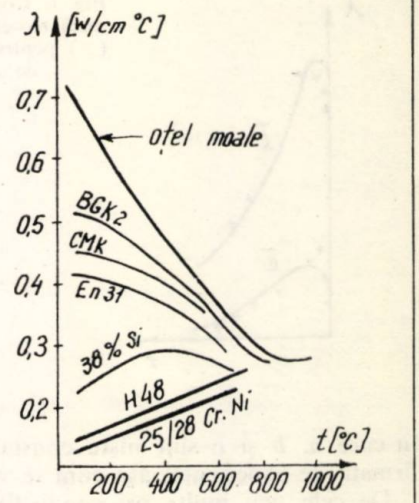



Fig. 5. Conductivitatea termică pentru unele aliaje ale fierului.

Berman, pornind de la un monocristal, obține prin iradiere policristale artificiale. Cercetînd conductivitatea termică constată (fig. 3) că aceasta scade de la monocristal (curba *1*) la starea amorfă (curba *4*), modificarea conductivității termice fiind explicată prin intervenția suprafeței de separare dintre cristale.

Tot Berman, studiind pe cale experimentală conductivitatea termică a siliciului topit, constată că aceasta depinde de temperatură, prezintă o variație așa cum rezultă din figura 4 și se pare că această variație este caracteristică substanțelor amorfe.

La metalele și aliajele metalice, care în majoritate sînt constituite din policristale, iar între centrele pozitive ale rețelei cristaline se deplasează electronii liberi, conductivitatea termică a acestora se poate exprima printr-o sumă de doi termeni:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_{fon} \qquad (6)$$

în care:

$\lambda_e$ este conductivitatea termică ce a rezultat din transportul căldurii prin electroni liberi;

$\lambda_{fon}$ — conductivitatea termică ce a rezultat din transportul căldurii prin rețeaua cristalină (fononi).

S-a constatat că aceste două moduri de transport al căldurii acționează diferit la diferite temperaturi, că cele două moduri sînt interdependente și că apar mari dificultăți în studierea acestor interacțiuni. Toate acestea au făcut să nu existe o teorie satisfăcătoare privind conducția termică a metalelor și aliajelor metalice la toate temperaturile.

Din această cauză, cel mai adesea conductivitatea termică a metalelor și aliajelor metalice se dă funcție de temperatură fie în tabele, cum este tabelul 1, fie în diagrame, cum este cea din figura 5.

Din tabelul 1 se poate observa că pe intervalul de temperatură de 600°C apar variații ale conductivității termice care merg la peste 50%, iar din figura 5, în care se dă conductivitatea termică pentru cîteva aliaje ale fierului, se constată, pe lîngă variații mari ale conductivității termice, și modul diferit de variație a acesteia de la un aliaj la altul.

În ceea ce privește materialele refractare, care sînt constituite din cristale înglobate în substanță amorfă cu aceeași compoziție chimică, conductivitatea termică a lor este în funcție de proporția dintre substanța în stare cristalizată și substanța în stare amorfă. Din această cauză, conductivitatea termică a acestor materiale fie că scade, fie că crește cu temperatura, deși compoziția chimică ar putea să nu difere de la un material la altul.

Pentru calculul conductivității termice a materialelor refractare se propune următoarea relație:

$$\frac{1}{\lambda} = aT + b + \frac{c}{T} \qquad (7)$$

**Tabelul 1**

CONDUCTIVITATEA TERMICĂ PENTRU UNELE METALE ȘI ALIAJE, W/m.grd

| Nr. crt. | Metalul sau aliajul | Temperatura, °C | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
| 1 | Aluminiu | 202,3 | 206,9 | 229,1 | 272,1 | 318,7 | 371,0 | 423,3 |
| 2 | Alamă 90% Cu, 10% Zn | 102,3 | 117,5 | 133,7 | 148,9 | 166,3 | 180,3 | 195,4 |
| 3 | Alamă 60% Cu, 40% Zn | 105,8 | 119,8 | 137,2 | 152,4 | 168,6 | 186,1 | 200,0 |
| 4 | Aliaj Ni + Cr 80% Ni, 20% Cr | 12,21 | 12,89 | 15,58 | 17,21 | 18,96 | — | 22,56 |
| 5 | Oțel moale | 74,8 | 66,9 | 60,6 | 54,8 | 48,5 | 43,1 | 38,9 |

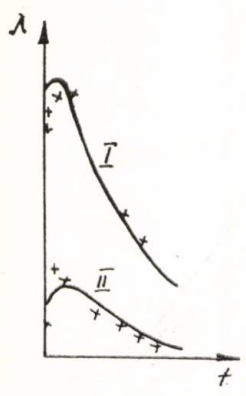



Fig. 6. Conductivitatea termică teoretică (—) și reală (+) pentru două varietăți de carborund.

în care *a*, *b* și *c* sînt niște constante, relație confirmată de experiență, așa cum se vede din figura 6.

De cele mai multe ori conductivitatea termică a materialelor refractare se dă în tabele pentru diferite temperaturi sau pentru anumite zone de temperatură, și pentru anumite materiale se admit variații liniare ale conductivității termice după o lege de forma:

$$\lambda = \lambda_0(1 \pm bt) \qquad (8)$$

în care:

$\lambda_o$ este conductivitatea termică la 0°C;
*b* — constantă dependentă de material;
*t* — temperatura, °C.

Au mai fost luate în considerare materialele pulverulente și granulare [3], care sînt constituite din particule de material ale căror dimensiuni medii pot să varieze de la cîțiva microni pînă la cîteva zeci de milimetri. Ele sînt utilizate fie ca materiale de izolație, fie, din contră, pentru a accelera schimbul de căldură, cum sînt utilizate în industria chimică sau metalurgie, participînd la reacții care au loc între substanțele solide și gaze.

Un material pulverulent sau granular apare (fig. 7) ca o structură realizată din particulele substanței solide, iar golurile dintre ele sînt umplute cu un gaz. În interiorul acestei structuri căldura se propagă în felul următor:

— conducție directă între straturile solide aflate în contact;

— conducție prin straturile de gaz existent în interstițiile materialului granular;

— radiație termică între granule;

— convecție naturală în gazul dintre granule.

De aici se poate vedea numărul mare de factori care influențează schimbul de căldură, respectiv așa-numita conductivitate termică a materialelor pulverulente și granulare, conductivitate termică care pentru diferite materiale apare așa cum se vede în figura 8. Toți acești factori și modul complex de influență fac ca această proprietate să fie determinată numai pe cale experimentală.

Din cele prezentate se poate constata că noțiunea de conductivitate termică este foarte complexă, fiind influențată de un mare număr de factori. Dintre aceștia, un rol deosebit îl joacă temperatura, care influențează conductivitatea termică, în primul rînd, prin modificarea valorii ei locale în momentul cînd se face schimbul de căldură.

Modificarea conductivității termice funcție de temperatură se manifestă la toate substanțele solide, într-un grad mai mic sau mai mare, depinzînd de substanță și în același timp de valoarea temperaturii.

Introducerea conductivității termice în ecuația diferențială fundamentală a conducției, ca un factor dependent de temperatură, complică foarte mult integrarea acestei ecuații.

În prezenta lucrare se propun două metode de integrare a ecuației căldurii utilizînd modelarea electrică de tip omologic,* ținînd seama de dependența conductivității termice de temperatură.

## II. Metode de modelare admițînd conductivitatea termică dependentă de temperatură

Pentru a se vedea posibilitatea de aplicare a metodei de modelare indirectă electrică de tip omologic la integrarea ecuației căldurii, cînd conductivitatea termică depinde de temperatură, trebuie să se arate mai întîi care este condiția de analogie între ecuațiile

* Modelarea de tip omologic apare atunci cînd nu există asemănare geometrică între mediul pe care se face modelarea și obiectul modelat, de exemplu, modelarea cu rețele de rezistoare electrice, față de modelarea de tip analogic, care apare atunci cînd există și asemănare geometrică între mediul pe care se face modelarea și obiectul modelat; de exemplu, modelarea cu hîrtie conductoare.

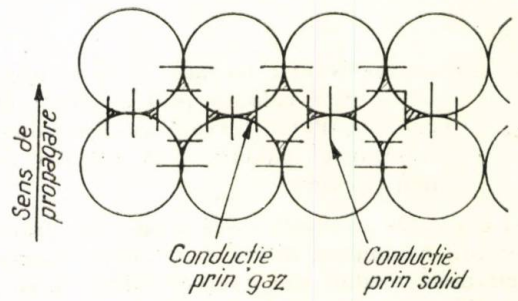



Fig. 7. Schema structurală a unui material pulverulent sau granular.

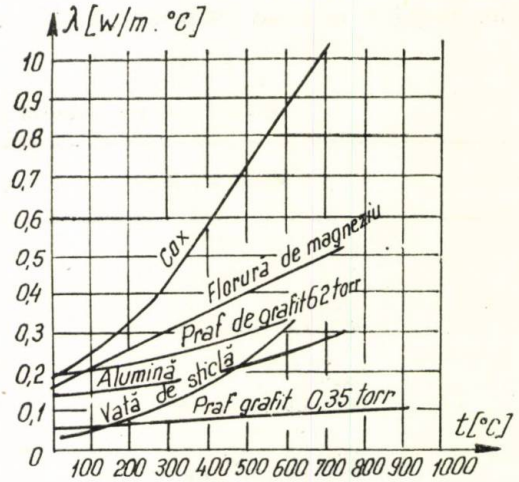



Fig. 8. Conductivitatea termică a unor materiale pulverulente sau granulare.

fundamentale care guvernează cîmpul termic şi ecuaţiile fundamentale care guvernează cîmpul electric. În acelaşi timp trebuie să se arate modul de construcţie a structurii modelelor.

1. *Condiţia de analogie între ecuaţiile fundamentale ale cîmpului termic şi cîmpului electric*

Ecuaţiile de bază care guvernează cîmpul termic, fără surse interne de căldură, sînt:

— ecuaţia diferenţială fundamentală a conducţiei:

$$c_t \frac{\partial_t}{\partial \tau_t} = \text{div}\,(\lambda\ \text{grad}\ t), \tag{9}$$

— legea lui Fourier:

$$\bar{q} = -\lambda\ \text{grad}\ t \tag{10}$$

în care:

$c_t$ este capacitatea termică specifică a substanţei prin care se face transferul de căldură;
$\tau_t$ — timpul corespunzător proceselor termice;
$\bar{q}$ — densitatea fluxului termic.

Pentru cîmpul electric fără surse interne de electricitate, ecuaţiile de bază sînt:

— legea conservării sarcinii electrice:

$$c_e \frac{\partial_v}{\partial \tau_e} = \text{div}\,(\sigma\ \text{grad}\ V), \tag{11}$$

— legea lui Ohm:

$$\bar{J} = -\sigma\ \text{grad}\ V \tag{12}$$

în care:

$c_e$ este capacitatea electrică specifică a mediului prin care se face modelarea;
$V$ — potenţialul electric;
$\tau_e$ — timpul corespunzător proceselor electrice;
$\sigma$ — conductivitatea electrică;
$J$ — densitatea curentului electric.

În lucrarea [6] s-a arătat analogia dintre ecuaţiile de bază, precum şi mărimile caracteristice analoage ale celor două cîmpuri, în cazul cînd conductivitatea termică este considerată constantă.

Pentru a persista analogia dintre cîmpul termic şi cîmpul electric, cînd conductivitatea termică depinde de temperatură, este necesar ca modelarea să se realizeze pe un mediu la care conductivitatea electrică să depindă de potenţialul electric după aceeaşi lege după care conductivitatea termică depinde de temperatură.

Dacă se admite o dependenţă a conductivităţii termice de temperatură şi, evident, de punct, după legea generală:

$$\lambda = \lambda\,[t\,(x,y,z)] \tag{13}$$

şi dacă se dezvoltă divergenţa în ecuaţia (9) se obţine pentru cîmpul termic:

$$c_t \frac{\partial t}{\partial \tau_t} = \frac{\partial \lambda}{\partial t}\left[\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)^2\right] + \lambda\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right) \tag{14}$$

În mod similar rezultă din ecuaţia (11) pentru cîmpul electric:

$$c_e \frac{\partial V}{\partial \tau_e} = \frac{\partial \sigma}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right] + \sigma\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right) \tag{15}$$

care este ecuaţia analoagă a cîmpului termic guvernat de ecuaţia (14).

2. *Metoda de modelare avînd cunoscută relaţia de dependenţă a conductivităţii termice cu temperatura*

Pentru ilustrarea metodei şi pentru deducerea elementelor de bază privind construcţia modelelor electrice se consideră un domeniu termic în regim staţionar, unidimensional, în care conductivitatea termică depinde de temperatură după legea:

$$\lambda = \lambda_0\,(1 + bt) \tag{16}$$

Din relaţia (16) se deduce:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \lambda_0\, b \tag{17}$$

Punînd condiţia de regim staţionar, introducînd relaţiile (16) şi (17) şi ţinînd seamă că domeniul este unidimensional, ecuaţia (14) devine:

$$\lambda_0(1 + bt)\frac{\mathrm{d}^2 t}{\mathrm{d}x^2} + \lambda_0 b\left(\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x}\right)^2 = 0 \tag{18}$$

Cum $\lambda_0 \neq 0$, forma ecuaţiei diferenţiale care guvernează domeniul termic este:

$$(1 + bt)\frac{\mathrm{d}^2 t}{\mathrm{d}x^2} + b\left(\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}x}\right)^2 = 0 \tag{19}$$

În acelaşi mod se deduce şi ecuaţia diferenţială fundamentală care guvernează cîmpul electric:

$$(1 + \beta V)\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}x^2} + \beta\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\right)^2 = 0 \tag{20}$$

Pentru a se putea construi modelul electric trebuie ca ecuaţia (19) să fie exprimată prin diferenţe finite. În acest scop se consideră dintr-un domeniu termic unidimensional o celulă de calcul (fig. 9), cu elementele de volum notate:

$$i - 1;\ i;\ i + 1$$

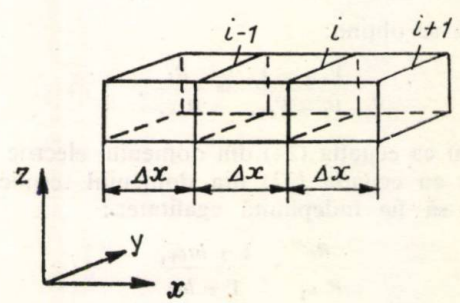



Fig. 9. Celulă de calcul dintr-un domeniu termic unidimensional.

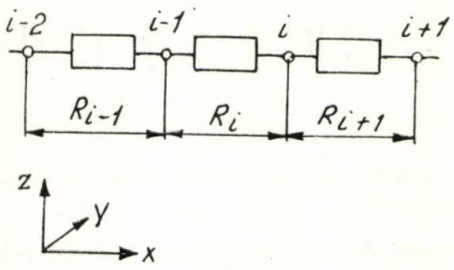



Fig. 10. Celulă de calcul dintr-un domeniu electric unidimensional.

și corespunzător acestor elemente de volum temperaturile:

$$t_{i-1};\ t_i;\ t_{i+1}$$

considerate constante pe întregul element de volum.

Utilizînd diferențele finite ecuația (19) ia forma:

$$(1 + bt_i)\frac{t_{i+1} + t_{i-1} - 2t_i}{\Delta x^2} + b\frac{(t_{i+1} - t_i)^2}{\Delta x^2} = 0 \quad (21)$$

În ecuația (21) se simplifică cu $\Delta x^2$ și după prelucrări se obține pentru domeniul termic:

$$\frac{t_{i-1} - t_i}{t_i - t_{i+1}} = \frac{1 + bt_{i+1}}{1 + bt_i} \quad (22)$$

Modelul electric corespunzător domeniului termic considerat poate fi constituit dintr-o rețea unidimensională de rezistoare electrice, din care se consideră o celulă de calcul în figura 10.

La celula de calcul din domeniul electric se deosebesc:

— nodurile rețelei notate:

$$i - 1;\ i;\ i + 1$$

— potențialele electrice corespunzătoare acestor noduri:

$$V_{i-1};\ V_i;\ V_{i+1},$$

— rezistoarele electrice între aceste noduri:

$$R_{i-1};\ R_i;\ R_{i+1}$$

Aplicînd legea lui Ohm între nodurile $i$—1 la $i$ și $i$ la $i + 1$, se deduce:

$$I = \frac{V_{i-1} - V_i}{R_i} = \frac{V_i - V_{i+1}}{R_{i+1}}, \quad (23)$$

din care se obține:

$$\frac{V_{i-1} - V_i}{V_i - V_{i+1}} = \frac{R_i}{R_{i+1}}. \quad (24)$$

Pentru ca ecuația (24) din domeniul electric să fie identică cu ecuația (22) din domeniul termic, este necesar să fie îndeplinită egalitatea:

$$\frac{R_i}{R_{i+1}} = \frac{1 + bt_{i+1}}{1 + bt_i}. \quad (25)$$

Relația (25), pe lîngă faptul că este condiția de analogie între ecuațiile (22) și (24), permite, în același timp, construcția modelului electric.

Din relația (25) se deduce:

$$R_{i+1} = R_i\frac{1 + bt_i}{1 + bt_{i+1}} \quad (26)$$

din care se poate vedea că dacă se admite o valoare pentru rezistența electrică a pasului 1, atunci poate fi construită rețeaua pentru întregul model. Cum era de așteptat, valoarea rezistenței electrice depinde de valoarea temperaturii în punctul considerat și deci ca să se poată construi modelul ar fi necesară cunoașterea temperaturilor în obiectul modelat. Dar modelul este necesar tocmai pentru a se determina această distribuție de temperatură.

Pentru a ieși din acest cerc vicios se propune următoarea metodă:

— se face un model considerînd $\lambda = ct$ și se determină pe acest model o distribuție de temperatură notată:

$$t'_{i-1};\ t'_i;\ t'_{i+1} \quad (27)$$

— cu această distribuție de temperatură se deduce o nouă distribuție, conform cu relația:

$$t_{m,i} = \frac{t'_{i-1} + t'_i}{2} \quad (28)$$

din care rezultă distribuția de temperatură cu valori medii:

$$t_{m,i-1};\ t_{m,i};\ t_{m,i+1} \quad (29)$$

— cu noua distribuție de temperatură se poate construi modelul, relația (26) luînd forma:

$$R_{i+1} = R_i\frac{1 + bt_{m,i}}{1 + bt_{m,i+1}} \quad (30)$$

— după construcția modelului și măsurările corespunzătoare, se deduce distribuția de temperatură:

$$t_{i-1};\ t_i;\ t_{i+1} \quad (31)$$

existentă pe obiect, atunci cînd conductivitatea termică depinde de temperatură.

### 3. *Justificarea metodei*

În condițiile date la punctul 2 se poate considera procesul de propagare a căldurii într-un perete plan infinit (fig. 11), de grosime $\delta$ și care pe fețele sale are temperaturile $t_0$ și, respectiv, $t_n$.

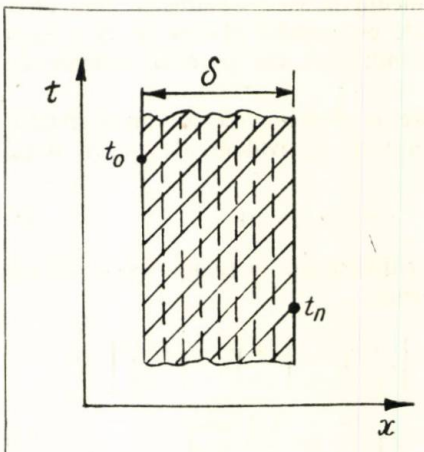



Fig. 11. Perete plan infinit.

Densitatea fluxului termic prin perete se determină cu legea lui Fourier (10), care pentru acest caz ia forma:

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx} \tag{32}$$

Introducînd conductivitatea termică dată de relaţia (16) rezultă:

$$q = -\lambda_0 (1 + bt) \frac{dt}{dx}, \tag{33}$$

din care prin integrare se obţine:

$$q = \frac{\lambda_m}{\delta} (t_0 - t_n) \tag{34}$$

în care:

$$\lambda_m = \lambda_0 (1 + bt_m) \tag{35}$$

şi:

$$t_m = \frac{t_0 + t_n}{2} \tag{36}$$

Din relaţia (34) rezultă densitatea fluxului termic pentru cazul cînd conductivitatea termică depinde liniar de temperatură, dacă se utilizează valoarea conductivităţii termice (rel. 35), dedusă la temperatura medie (rel. 36), luată între temperaturile de pe cele două feţe ale peretelui.

Se consideră peretele împărţit într-un număr de „$n$" secţiuni cu ajutorul unor plane paralele cu feţele peretelui şi distanţate cu $\Delta x$ (fig. 11). Se poate considera că în perete, adică pe feţele lui şi pe planele de separare în secţiuni, există distribuţia de temperatură dedusă pentru cazul cînd conductivitatea termică este constantă:

$$t_0,\ t_1',\ t_2' \ldots,\ t_i' \ldots t_{n-1}',\ t_n \tag{37}$$

Conform cu relaţia (34), printr-o secţiune de perete se determină densitatea fluxului termic cînd conductivitatea termică depinde liniar de temperatură astfel:

$$q = \frac{\lambda_{m,t}}{\Delta x_i} (t_{i-1}' - t_i'), \tag{38}$$

în care, conform relaţiei (35):

$$\lambda_{m,i} = \lambda_0 (1 + bt_{m,i}), \tag{39}$$

iar după relaţia (36):

$$t_{m,i} = \frac{t_{i-1}' + t_i'}{2} \tag{40}$$

Se aplică relaţia (38) pentru cele „$n$" secţiuni ale peretelui şi avînd regim staţionar se deduc relaţiile:

$$\begin{aligned} q &= \frac{\lambda_{m,1}}{\Delta x_1} (t_0 - t_1') \\ q &= \frac{\lambda_{m,2}}{\Delta x_2} (t_1' - t_2') \\ &\vdots \\ q &= \frac{\lambda_{m,n}}{\Delta x_n} (t_{n-1}' - t_n) \end{aligned} \tag{41}$$

Din relaţiile (41) se obţine:

$$q = \frac{t_0 - t_n}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta x_i}{\lambda_{m,i}}} \tag{42}$$

în care:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta x_i}{\lambda_{m,i}} = \frac{\Delta x_1}{\lambda_{m,1}} + \frac{\Delta x_2}{\lambda_{m,2}} + \ldots + \frac{\Delta x_n}{\lambda_{m,n}} \tag{43}$$

Din relaţia (42) rezultă densitatea fluxului termic cînd conductivitatea termică depinde liniar de temperatură, dacă pe feţele peretelui există diferenţe de temperatură, $t_o - t_n$, iar suma rezistenţelor termice de la numitorul relaţiei (42) se constituie conform cu relaţiile (39), (40) şi (43).

Condiţiile impuse de relaţia (42) se pot realiza fizic cu ajutorul metodei de modelare indirecte pe cale electrică de tip omologic. Suma de rezistenţe termice dictată de relaţia (43) se poate realiza printr-o reţea de rezistoare electrice, iar diferenţa de temperatură de pe feţele peretelui se realizează cu o diferenţă de potenţial electric la capetele extreme ale reţelei. Se obţin astfel, în reţea, o intensitate de curent electric şi respectiv o distribuţie de potenţial, care, la anumite scări reprezintă fluxul termic prin perete şi respectiv distribuţia de temperatură.

Demonstraţia rămîne valabilă şi pentru un număr oarecare de straturi ale peretelui, indiferent dacă există sau nu contact perfect între straturi, deoarece rezistenţa termică determinată de contactul imperfect se introduce fără nici o dificultate prin modelarea electrică omologică.

Dat fiind faptul că prin calcul analitic se pot rezolva numai cazuri cînd peretele are cel mult două straturi, se poate deduce, de aici, un avantaj al metodei de modelare propuse, deoarece aceasta se poate aplica indiferent de numărul de straturi din perete.

### 4. *Metodă de modelare cînd conductivitatea termică depinde de temperatură, funcţia fiind necunoscută*

Cele mai frecvente cazuri sînt acelea în care conductivitatea termică este dată funcţie de temperatură, fie pe cale grafică, de în tabele, pentru diferite temperaturi. Matematic această situaţie se traduce prin a afirma că există o dependenţă a conductivităţii termice de temperatură, dar funcţia este necunoscută, afirmaţie care permite să se scrie:

$$\lambda = \lambda (t) \tag{44}$$

Admiţînd un domeniu termic unidimensional şi în regim staţionar, utilizînd funcţia (44), ecuaţia (14) ia forma:

$$\lambda(t) \frac{d^2t}{dx^2} + \frac{d\lambda(t)}{dt} \left(\frac{dt}{dx}\right)^2 = 0 \tag{45}$$

Pentru construcţia modelului se exprimă ecuaţia (45) prin diferenţe finite, şi în acest scop se consideră celula de calcul din figura 9, cu ale cărei elemente ecuaţia (45) ia forma:

$$\lambda(t_i) \frac{t_{i+1} + t_{i-1} - 2t_i}{\Delta x^2} + \left[\frac{d\lambda(t_i)}{dt}\right]_{t_i} \frac{(t_{i+1} - t_i)^2}{\Delta x^2} = 0 \tag{46}$$

În ecuația (46) se simplifică cu $\Delta x^2$ și după prelucrări se obține pentru domeniu termic:

$$\frac{t_{i-1} - t_i}{t_i - t_{i+1}} = \frac{\lambda(t_i) + \left[\frac{d\lambda(t)}{dt}\right]_{t_i} (t_{i+1} - t_i)}{\lambda(t_i)} \quad (47)$$

Pentru domeniul electric ca și în 2.3 se obține ecuația analoagă, care are forma:

$$\frac{V_{i-1} - V_i}{V_i - V_{i+1}} = \frac{R_i}{R_{i+1}} \quad (48)$$

Pentru ca ecuația (48) din domeniul electric să fie analoagă cu ecuația (47), care guvernează domeniul termic, este necesar să fie îndeplinită egalitatea:

$$\frac{R_i}{R_{i+1}} = \frac{\lambda(t_i) + \left[\frac{d\lambda(t)}{dt}\right]_{t_i} (t_{i+1} - t_i)}{\lambda(t_i)} \quad (49)$$

egalitate care pe lîngă faptul că este condiția de analogie între ecuațiile (47) și (48), permite construcția modelului electric.

Din relația (49) se deduce:

$$R_{i+1} = R_i \frac{\lambda(t_i)}{\lambda(t_i) + \left[\frac{d\lambda(t)}{dt}\right]_{t_i} (t_{i+1} - t_i)} \quad (50)$$

Dacă se analizează fracția din relația (50) se constată că la numărător se găsește valoarea conductivității termice la temperatura $t_i$, adică $\lambda = \lambda(t_i)$, iar numitorul reprezintă valoarea conductivității termice la temperatura $t_{i+1}$, adică $\lambda = \lambda(t_{i+1})$. Într-adevăr numitorul fracției din relația (50) rezultă din dezvoltarea în serie Taylor a funcției $\lambda = \lambda(t)$, considerînd primii doi termeni.

Cu observațiile făcute relația (50) mai poate fi scrisă astfel:

$$R_{i+1} = R_i \frac{\lambda(t_i)}{\lambda(t_{i+1})} \quad (51)$$

și prezintă interes, dacă se compară cu relația (26), după ce aceasta din urmă se amplifică cu $\lambda_0$:

$$R_{i+1} = R_i \frac{\lambda_0(1 + bt_i)}{\lambda_0(1 + bt_{i+1})} = R_i \frac{\lambda(t_i)}{\lambda(t_{i+1})} \quad (52)$$

Se constată că relația (26) este un caz particular al unei soluții generale reprezentată de relația (50).

Metoda de modelare, în acest caz, este următoarea:

— se face un model considerînd $\lambda$ = ct. și se determină pe acest model o distribuție de temperatură, notată:

$$t'_{i-1};\ t'_i;\ t'_{i+1} \quad (53)$$

— cu această distribuție de temperatură se deduce o nouă distribuție conform cu relația:

$$t_{m,i} = \frac{t'_{i-1} + t'_i}{2} \quad (54)$$

din care rezultă distribuția de temperatură cu valori medii:

$$t_{m,i-1};\quad t_{m,i};\quad t_{m,i+1} \quad (55)$$

— pe baza valorilor conductivității termice din grafice sau tabele și cu ajutorul polinomului de interpolare Lagrange se determină valorile conductivității termice în punctele date de distribuția de temperatură (55); astfel că se vor cunoaște valorile:

$$\lambda(t_{m,i-1});\quad \lambda(t_{m,i});\quad \lambda(t_{m,i+1}) \quad (56)$$

— cu valorile conductivității termice (56) se poate construi modelul și prin măsurări pe model se obține distribuția de temperatură existentă pe obiect:

$$t_{i-1};\quad t_i;\quad t_{i+1} \quad (57)$$

Dacă se ține seama că metoda de modelare propusă se aplică fără a fi cunoscută funcția de dependență a conductivității termice, se poate afirma că metoda poate deveni foarte utilă atît în domeniul transferului de căldură cît și în alte domenii guvernate de ecuații analoage.

### 5. *Metoda de interpolare a funcțiilor cu ajutorul polinomului Lagrange*

În tehnică se întîlnește frecvent situația cînd o mărime fizică $y$, care depinde de variabila $x$, este determinată numai pentru anumite valori ale variabilei $x$, adică pot fi cunoscute valorile discrete:

| $x$ | $x_0;\ x_1;\ x_2;\ \ldots,\ x_n$ |
|---|---|
| $y$ | $y_0;\ y_1;\ y_2;\ \ldots,\ y_n$ |

Pornind de la aceste date, se pune problema determinării legii de variație a mărimii y, adică funcția:

$$y = f(x) \quad (58)$$

pe intervalul:

$$[x_0,\ x_n] \quad (59)$$

interval numit diviziune de existență.

Deoarece f($x$) nu poate fi determinată de cele mai multe ori, atunci se caută o funcție $F(x)$, care aproximează pe $f(x)$ pe intervalul considerat. Funcția $F(x)$ poate avea orice formă, însă este util, de a alege pe F($x$) sub forma unui polinom, deoarece acesta poate fi ușor evaluat, derivat și integrat.

Procedeul de aproximare a unei funcții printr-un polinom se numește interpolare polinomială, iar punctele $x_0,\ x_1,\ x_2, \ldots, x_n$ se numesc noduri de interpolare.

Se cunosc mai multe tipuri de polinoame de interpolare.

Pentru acest caz, autorul propune să se utilizeze polinomul de interpolare Lagrange, din următoarele motive:

— nodurile de interpolare pot constitui o diviziune de existență uniformă sau neuniformă;

— utilizarea polinomului Lagrange necesită calcule considerabile, însă existența calculatoarelor numerice a înlesnit foarte mult folosirea acestor polinoame;

— legea de variație a conductivității termice fiind, de obicei, o funcție uniform regulată, s-a putut evita evaluarea erorilor, raționînd asupra preciziei, după coincidența succesiunilor corespunzătoare valorilor rezultate.

Pentru programarea pe calculator se pornește de la valorile discrete cunoscute. Se folosește polinomul de interpolare Lagrange, definit prin relația:

$$L_n(x) = \sum_{k=0}^{n} y_k \frac{L_k(x)}{L_k(x_k)} \tag{60}$$

în care:

$$\begin{aligned} L_k(x) &= (x - x_0) \ldots (x - x_{k-1})(x - x_{k+1}) \ldots (x - x_n) \\ L_k(x_k) &= (x_k - x_0) \ldots (x_k - x_{k-1})(x_k - x_{k+1}) \ldots (x_k - x_n) \end{aligned} \tag{61}$$

și utilizînd schema logică de calcul dată în figura 12 se determină conductivitatea termică la temperaturile medii considerate, rezultînd astfel valorile:

$$\begin{array}{c|c} t_{m,i} & t_{m,1};\ t_{m,2};\ \ldots,\ t_{m,n} \\ \hline \lambda_{m,i} & \lambda_{m,1};\ \lambda_{m,2};\ \ldots,\ \lambda_{m,n} \end{array}$$

cu ajutorul cărora se poate construi modelul electric.

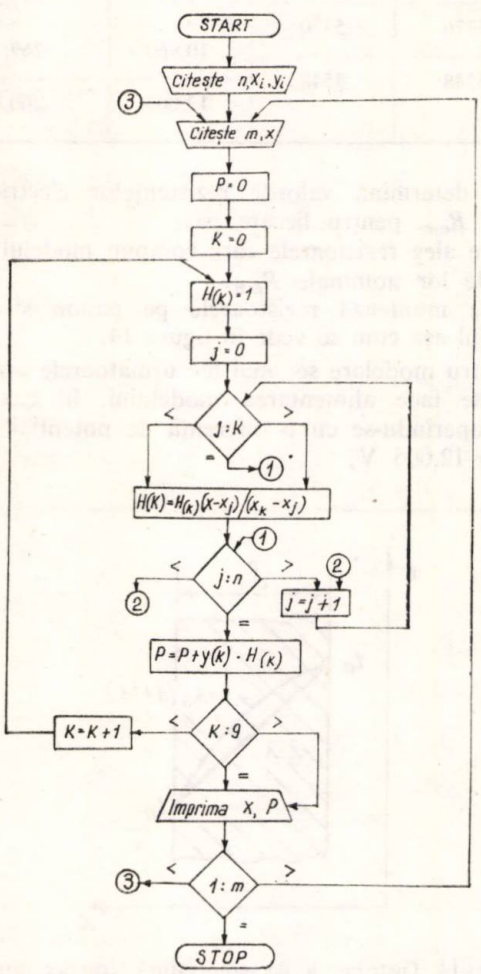



Fig. 12. Schema logică de calcul.

## III. Aplicație experimentală

1. *Model electric avînd conductivitatea termică variabilă liniar cu temperatura*

Se consideră un perete plan infinit cu un singur strat, în regim staționar, fără surse interne de căldură, avînd cunoscute temperaturile pe fețele exterioare și conductivitatea termică variabilă liniar cu temperatura după legea:

$$\lambda = 0{,}93(1 + 6{,}25 \cdot 10^{-4} \cdot t)\ \text{W/m·grd}$$

Conform metodei s-a considerat, mai întîi, conductivitatea termică constantă și s-au determinat temperaturile calculate $t_c$ în 14 puncte din perete. În aceleași condiții și în aceleași puncte, aplicînd tehnologia corespunzătoare acestui caz [6], s-au determinat prin modelare temperaturile măsurate $t_{ms}$. Valorile deduse au fost înscrise în tabelul 2.

A fost determinată, în aceleași condiții, densitatea fluxului termic prin calcul:

$$q_c = 2066{,}6\ \text{W/m}^2$$

și prin măsurare pe model:

$$q_{ms} = 2106{,}3\ \text{W/m}^2$$

Dacă se compară temperaturile măsurate cu cele calculate, se constată că cea mai mare diferență obținută este de 1,94°C, valoare care în procente reprezintă 0,23%, iar dacă se compară cele două

**Tabelul 2**

REZULTATE DIN CALCULUL PENTRU PERETELE PLAN

| p \ M | x, mm | $t_c$, °C | $t_{ms}$, °C | $t'_c$, °C |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1000,0 | 1000,0 | 1000,0 |
| 1 | 25,71 | 942,8 | 942,8 | 951,2 |
| 2 | 51,42 | 885,7 | 886,5 | 901,3 |
| 3 | 77,13 | 828,6 | 830,5 | 850,7 |
| 4 | 102,80 | 771,4 | 772,2 | 798,5 |
| 5 | 128,50 | 714,3 | 715,1 | 748,1 |
| 6 | 154,20 | 657,2 | 658,1 | 691,7 |
| 7 | 179,90 | 600,1 | 601,0 | 636,2 |
| 8 | 205,60 | 542,9 | 543,8 | 579,4 |
| 9 | 231,30 | 485,8 | 486,9 | 520,7 |
| 10 | 257,10 | 428,7 | 429,7 | 460,7 |
| 11 | 282,80 | 371,6 | 372,2 | 398,6 |
| 12 | 308,50 | 314,4 | 315,0 | 334,8 |
| 13 | 334,20 | 257,3 | 257,8 | 268,7 |
| 14 | 360,00 | 200,0 | 200,0 | 200,0 |

Tabelul 3

DATE ŞI REZULTATE PENTRU MODELUL PERETELUI PLAN

| p \ M | $t_{ms}$, °C | $t_m$, °C | $\lambda_m$, W/m·grd | $R_t \cdot 10^3$, m²·grd/W | $R_{e,e}$, Ω | $R_{e,n}$, Ω | $\Delta V_i$, V | $t'_{ms}$, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1000,0 | | | | | | 0 | 1000,0 |
| | | 971,4 | 1,494 | 17,20 | 3940 | 3940 | | |
| 1 | 942,8 | | | | | | 0,726 | 951,6 |
| | | 914,7 | 1,461 | 17,59 | 4029 | 4020 | | |
| 2 | 886,5 | | | | | | 1,467 | 902,2 |
| | | 858,5 | 1,428 | 18,00 | 4125 | 4140 | | |
| 3 | 830,5 | | | | | | 2,222 | 851,9 |
| | | 799,3 | 1,394 | 18,44 | 4221 | 4200 | | |
| 4 | 772,2 | | | | | | 2,982 | 801,2 |
| | | 741,7 | 1,360 | 18,89 | 4326 | 4312 | | |
| 5 | 715,1 | | | | | | 3,762 | 749,3 |
| | | 686,6 | 1,328 | 19,35 | 4432 | 4430 | | |
| 6 | 658,1 | | | | | | 4,600 | 693,4 |
| | | 629,5 | 1,295 | 19,86 | 4549 | 4546 | | |
| 7 | 601,0 | | | | | | 5,425 | 638,4 |
| | | 572,4 | 1,262 | 20,34 | 4659 | 4656 | | |
| 8 | 543,8 | | | | | | 6,290 | 580,8 |
| | | 515,3 | 1,229 | 20,93 | 4794 | 4792 | | |
| 9 | 486,9 | | | | | | 7,175 | 521,8 |
| | | 458,3 | 1,195 | 21,56 | 4938 | 4944 | | |
| 10 | 429,7 | | | | | | 8,080 | 461,5 |
| | | 401,0 | 1,162 | 22,12 | 5066 | 5058 | | |
| 11 | 372,2 | | | | | | 9,010 | 399,5 |
| | | 343,6 | 1,129 | 22,77 | 5215 | 5214 | | |
| 12 | 315,0 | | | | | | 9,975 | 335,2 |
| | | 286,4 | 1,096 | 23,47 | 5376 | 5370 | | |
| 13 | 257,8 | | | | | | 10,960 | 269,3 |
| | | 228,9 | 1,062 | 24,20 | 5548 | 5548 | | |
| 14 | 200,0 | | | | | | 12,000 | 200,0 |

densităţi de flux termic eroarea care rezultă este de 1,91%, valori care arată o bună comportare a modelului.

S-a admis apoi conductivitatea termică variabilă liniar cu temperatura şi tot analitic s-au determinat temperaturile $t'_c$ în aceleaşi puncte, valori înscrise, de asemenea, în tabelul 2. Distribuţiile de temperatură din ambele situaţii au fost reprezentate în figura 13.

Pe baza metodei de modelare preconizate s-a realizat modelul electric în care conductivitatea termică depinde liniar de temperatură.

Pentru construcţia modelului sînt necesare următoarele operaţii:

— se consideră temperaturile măsurate $t_{ms}$ de la modelul cu $\lambda = ct$ şi se calculează distribuţia de temperatură medie $t_m$, valori înregistrate în tabelul 3;

— se calculează pentru fiecare pas $\lambda_m$ cu relaţia (39);

— se admite pasul reţelei $\Delta x = 25{,}71$ mm şi se calculează rezistenţa termică pentru fiecare pas cu relaţia:

$$R_t = \frac{\Delta x}{\lambda_m} \qquad (62)$$

— se admite factorul de scară rezistenţă termică — rezistenţă electrică, definit prin relaţia:

$$K_{R_e} = \frac{R_e}{R_t} = 22{,}069 \text{ W/m}^2\cdot\text{grd} \qquad (63)$$

şi se determină valorile rezistenţelor electrice de calcul $R_{e,c}$, pentru fiecare pas;

— se aleg rezistoarele care compun modelul după valorile lor nominale $R_{e,n}$;

— se montează rezistoarele pe panou şi apare modelul aşa cum se vede în figura 14.

Pentru modelare se mai fac următoarele operaţii:

— se face alimentarea modelului, în cazul de faţă, operîndu-se cu o diferenţă de potenţial totală $\Delta V_t = 12{,}005$ V;

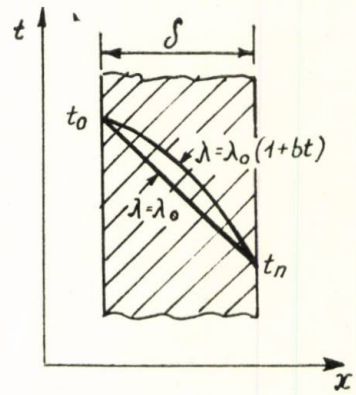



Fig. 13. Distribuţiile de temperatură teoretice într-un perete plan infinit.

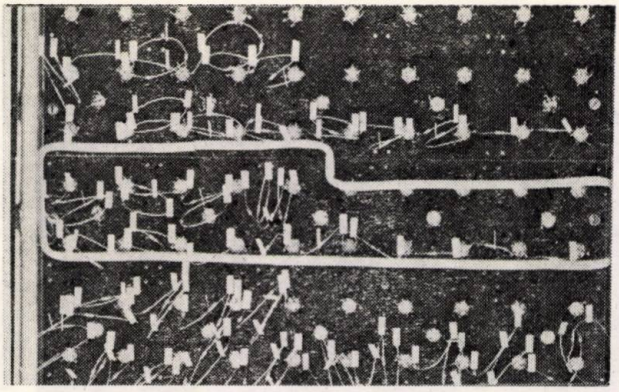


Fig. 14. Modelul electric al peretelui plan infinit.

— se măsoară diferenţele de potenţial $\Delta V_i$ dintre un nod considerat cu potenţial zero şi celelalte noduri ale modelului;

— se determină temperaturile măsurate $t'_{ms}$ cu ajutorul factorului de scară temperatură-potenţial electric şi definit prin relaţia:

$$K_t = \frac{\Delta t}{\Delta V} \tag{64}$$

A fost determinată densitatea fluxului termic pe cale analitică:

$$q'_c = 2\,841{,}08 \text{ W/m}^2 \tag{65}$$

şi prin modelare:

$$q'_{ms} = 2\,856 \text{ W/m}^2 \tag{66}$$

Dacă se compară temperaturile măsurate $t'_{ms}$ cu cele calculate $t'_c$ se constată că cea mai mare diferenţă este 2,24°C, valoare care în procente reprezintă 0,33%, iar dacă se compară cele două densităţi de flux termic, eroarea care rezultă este de 0,53% valori care arată o bună comportare a modelului.

Distribuţia de temperatură $t_{ms}$ determinată pe model, cînd conductivitatea termică este constantă, şi distribuţia de temperatură $t'_{ms}$ determinată pe model, cînd conductivitatea termică este variabilă liniar cu temperatura au fost fotografiate şi reproduse comparativ şi apar aşa cum se prezintă în figura 15.

### 2. *Model electric avînd conductivitatea termică variabilă cu temperatura, funcţie necunoscută*

Se consideră o bară de oţel în regim staţionar, fără surse interne de căldură şi avînd cunoscute temperaturile în două secţiuni. Conductivitatea termică a materialului din care este confecţionată bara este variabilă cu temperatura, această variaţie fiind dată pentru anumite valori ale temperaturii, conform tabelului 4.

**Tabelul 4**

DATE ŞI REZULTATE PENTRU MODELUL BAREI DE OŢEL

| p \ M | $t$, °C | $\lambda$, W/m·grd | $t_{ms}$, °C | $t_m$, °C | $\lambda_m$, W/m·grd | $R_t$, m²·grd/W | $R_{e,n}$, Ω | $\Delta V_i$, V | $t'_{ms}$, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 700 | 34,20 | 700,0 | | | | | 0 | 700,0 |
| 1 | | | 652,9 | 676,4 | 35,33 | 0,808 | 4020 | 1,11 | 635,4 |
| 2 | 600 | 38,90 | 606,3 | 629,7 | 37,58 | 0,760 | 3780 | 2,16 | 574,4 |
| 3 | | | 559,2 | 582,8 | 39,62 | 0,721 | 3590 | 3,17 | 515,6 |
| 4 | 500 | 43,10 | 512,1 | 535,7 | 41,55 | 0,687 | 3416 | 4,12 | 460,4 |
| 5 | | | 464,5 | 488,3 | 43,64 | 0,654 | 3250 | 5,04 | 406,9 |
| 6 | 400 | 48,50 | 417,9 | 441,2 | 46,06 | 0,620 | 3084 | 5,90 | 356,9 |
| 7 | | | 370,8 | 394,4 | 48,84 | 0,584 | 2908 | 6,71 | 309,8 |
| 8 | 300 | 54,80 | 323,2 | 347,0 | 51,85 | 0,551 | 2740 | 7,48 | 265,0 |
| 9 | | | 276,1 | 299,6 | 54,82 | 0,521 | 2592 | 8,20 | 223,1 |
| 10 | | | 229,0 | 252,5 | 57,60 | 0,496 | 2466 | 8,89 | 183,0 |
| 11 | 200 | 60,60 | 181,9 | 205,4 | 60,28 | 0,473 | 2350 | 9,54 | 145,2 |
| 12 | | | 134,2 | 158,0 | 63,08 | 0,452 | 2248 | 10,18 | 108,0 |
| 13 | 100 | 66,90 | 87,7 | 110,9 | 66,14 | 0,431 | 2146 | 10,78 | 73,1 |
| 14 | 0 | 74,80 | 40,1 | 63,8 | 69,50 | 0,411 | 2046 | 11,35 | 40,1 |

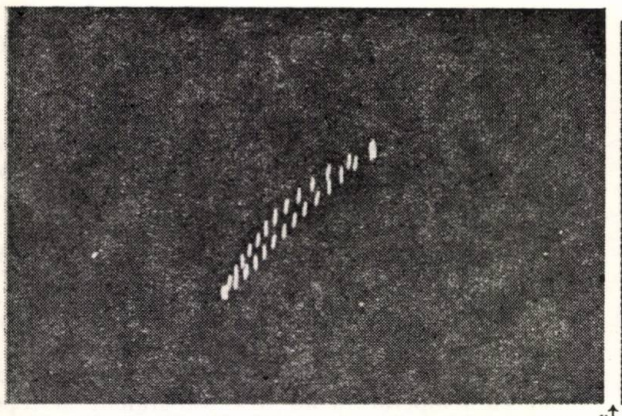


Fig. 15. Distribuţiile de temperatură modelate într-un perete plan infinit.

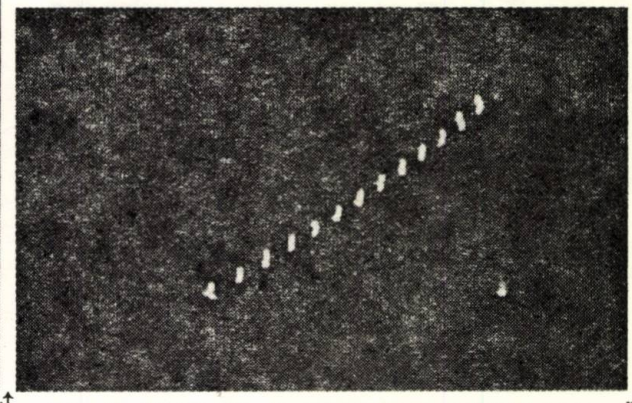


Fig. 16. Distribuţia de temperatură modelată într-o bară de oţel.

S-a admis, mai întîi, conductivitatea termică constantă adoptîndu-se valoarea de la 0°C, s-a construit modelul corespunzător şi s-au determinat temperaturile $t_{ms}$, valori ce au fost trecute, de asemenea, în tabelul 4.

Apoi, conform metodei preconizate se calculează temperaturile medii $t_m$ pentru fiecare pas şi corespunzător acestor temperaturi conductivitatea termică $\lambda_m$. Pentru calculul conductivităţii termice la temperaturile medii impuse s-a utilizat polinomul de interpolare Lagrange (relaţia 60), iar operaţia s-a executat pe un calculator numeric după schema logică din figura 12. Valorile rezultate au fost trecute în tabelul 4.

Este interesant de observat situaţia în care a apărut determinarea conductivităţii termice la temperatura de 299,6°C, în imediata apropiere a nodului de interpolare cu temperatura de 300°C, fapt care atestă precizia şi sensibilitatea metodei de interpolare cu ajutorul polinomului Lagrange.

În continuare s-au determinat valorile rezistenţelor termice pentru fiecare pas al modelului, se aleg rezistoarele electrice după valorile lor nominale, se construieşte modelul, se face alimentarea modelului şi se determină pe model distribuţia de temperatură $t'_{ms}$.

Distribuţia de temperatură a fost fotografiată pe osciloscop (fig. 16) şi se poate observa orientarea curburii acestei distribuţii determinată de faptul că la materialul din care este executată bara conductivitatea termică scade cînd creşte temperatura.

Dacă se compară temperaturile din bară în situaţia cînd s-a admis dependenţa conductivităţii termice de temperatură, faţă de situaţia cînd s-a considerat conductivitatea termică constantă, rezultă o abatere absolută de 61,05°C şi, respectiv, o abatere relativă de 16,4%, valori care singure impun luarea în considerare a dependenţei conductivităţii termice de temperatură.

În cele din urmă s-a determinat prin modelare densitatea fluxului termic:

$$q_m = 81735{,}2 \text{ W/m}^2 \qquad (67)$$

Este util să se compare densitatea fluxului termic rezultată prin modelare cu densitatea fluxului termic admiţînd pentru conductivitatea termică $\lambda = 50$ kcal/m.h.grd, valoare utilizată în mod obişnuit pentru oţel, rezultînd o abatere relativă de 18,6%, abatere care aduce un argument în plus, în favoarea metodelor prin care să se ţină seama de dependenţa conductivităţii termice de temperatură.

## IV. Concluzii

Utilizarea conductivităţii termice ca un factor constant în operaţia de integrare a ecuaţiei căldurii determină, în multe cazuri, abateri mari ale rezultatelor teoretice faţă de realitate.

Avîndu-se în vedere faptul că la substanţele solide conductivitatea termică este un factor dependent de temperatură, se impune, fără îndoială, luarea în considerare a acestui aspect.

Pornind de la modalităţile de cunoaştere a dependenţei conductivităţii termice de temperatură, în lucrare sînt propuse două metode de modelare bazate pe analogie electrică prin care se poate lua în considerare această dependenţă. Metodele propuse, avînd un caracter general, pot acoperi toate cazurile ce se întîlnesc în domeniul transmiterii căldurii şi, în acelaşi timp, se pot aplica şi în alte domenii guvernate de ecuaţii analoage. Tot în lucrare sînt prezentate tehnologiile de modelare utilizabile în aceste situaţii şi se dau exemple de aplicare.

**Bibliografie**


1. BARDON, J. P. s.a. Entropie, nr. 13, 1967. p. 11.
2. DANCEA, I. Programarea calculatoarelor numerice. Ed. Dacia, 1973.
3. DUMEZ, P. Revue Générale de Thermique, nr. 54, 1966, p. 561.
4. IVERNEL, A. s.a. Représentations analogiques et homologiques dans les techniques de la chaleur. Ed. Dunod, Paris, 1965.
5. MĂLĂNCIOIU, O Contribuţii privind modelare aproceselor de transmiterea căldurii în construcţia de maşini. Teză de doctorat, Institutul politehnic — Bucureşti, 1976,
6. MĂLĂNCIOIU, O. Rev. Chim. nr. 5, 1978, p. 437.
7. MISSENARD, A. Conductivité thermique des solides, lichides, gaz et leurs mélanges. Eyrolles, Paris, 1965.
8. POPA, B. şi VINTILĂ, C. Termotehnică, maşini şi instalaţii termice. Probleme. Ed. didactică şi pedagogică, 1973.
9. RUMŞISKI, L. Z. Prelucrarea matematică a datelor experimentale. Ed. tehnică, 1974.


* * *

LEONARD BADEA

# Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe cu constante aproximative

D.C. 66.012.2

**The paper deals with the description of a method for determining the material balance of a complex flow sheet with approximate constants. The method consists of determining the material balance corresponding to the most unfavourable cases from the designing point of view and to the most probable case from the operation point of view. The constraints of the model are inequalities, the constants being expressed by their limits of variation. The objective function represents the maximum capacities of the stages. By using the model with average values of the constants it reduces to a set of n equations with n unknowns whose solution corresponds to the most probable case of operation.**

În general constantele modelelor matematice pentru determinarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe reprezintă date medii exacte ale performanţelor stadiilor în limitele preciziei de calcul necesare.

În multe cazuri performanţele stadiilor variază între anumite limite care sînt determinate de flexibilitatea procesului tehnologic sau sînt măsurate cu erori relativ importante. În acest caz, ecuaţia de conservare a materiei pentru procesele în regim staţionar, la care acumularea este nulă, se scrie:

materiale intrate = materiale ieşite + eroarea de calcul

Utilizarea datelor exacte în locul constantelor aproximative poate duce la subdimensionarea capacităţilor utilajelor sau a instalaţiilor sau la supraestimarea eficienţei economice a acestora atunci cînd nu corespund cazurilor cel mai puţin favorabile. Pe de altă parte, proiectantul schemei complexe, cunoscînd că unele constante sînt aproximative estimează rezerve de capacitate ale utilajelor sau instalaţiilor care pot fi, datorită modului arbitrar de estimare, insuficiente sau excesive.

Pentru eliminarea acestor inconveniente este necesar ca modelele matematice pentru determinarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe să exprime şi influenţa utilizării constantelor aproximative. În acest scop constantele aproximative ale modelului se scriu sub forma:

$$k = k_m \pm k_m \delta_m / 100$$

unde:

$k_m$ este constanta cu valoare medie;
$\delta_m$ — limita variaţiei procentuale a constantei $k_m$.

Scriind constantele sub această formă şi folosind un model pentru determinarea bilanţului de materiale al unei scheme complexe publicat recent [1] se obţine:

$$g_{(i)\,j} = g_{i(0j)} + \sum_{j'=1}^{N} g_{i(j'j)} \tag{1}$$

$$g_{i\,(jj)} = (c_{i(jj)} \pm c_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100) \sum_{i} g_{i(j)} \tag{2.1}$$

$$= \left(c^{(i')}_{i(jj)} \pm c^{(i')}_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100\right) g_{i'(j)} \tag{2.2}$$

$$= \left(c^{(i)}_{i(jj)} \pm c^{(i)}_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100\right) g_{i(j)} \tag{2.3}$$

$$g_{i(jj')} = (c_{i(jj')} \pm c_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100) \sum_{i} g_{i(j)} \tag{3.1}$$

$$= \left(c^{(i')}_{i(jj')} \pm c^{(i')}_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\right) g_{i'(j)} \tag{3.2}$$

$$= \left(c^{(i)}_{i(jj')} \pm c^{(i)}_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\right) g_{i(j)} \tag{3.3}$$

$$g_{i(j0)} = (c_{i(j0)} \pm c_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100) \sum_{i} g_{i(j)} \tag{4.1}$$

$$= \left(c^{(i')}_{i(j0)} \pm c^{(i')}_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\right) g_{i'(j)} \tag{4.2}$$

$$= \left(c^{(i)}_{i(j0)} \pm c^{(i)}_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\right) g_{i(j)} \tag{4.3}$$

$$g_{i(j)} = (h_{i(j)} \pm h_{i(j)}\,\delta_{i(j)}/100) \sum_{i} g_{i(j)} \tag{5.1}$$

$$= g_{i(0j)} / \left(h^{(i)}_{i(j)} \pm h^{(i)}_{i(j)}\,\delta_{i(j)}/100\right) \tag{5.2}$$

$i = A, B, C, \ldots, W$ $i' = A$ sau $B$ sau $C$ sau ... sau $W$
$j, j' = 1, 2, 3, \ldots, N$

sau

$$g_{i(j)} = g_{i(0j)} + \sum_{j'=i}^{N} g_{i(j'j)} \tag{6}$$

$$(c_{i(jj)} - c_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100) \sum_{i} g_{i(j)} \leqslant g_{i(jj)} \leqslant (c_{i(jj)} + c_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100) \sum_{i} g_{i(j)} \tag{7.1}$$

$$\left(c^{(i')}_{i(jj)} - c^{(i')}_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100\right) g_{i'(j)} \leqslant g_{i(jj)} \leqslant \left(c^{(i')}_{i(jj)} + c^{(i')}_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100\right) g_{i'(j)} \tag{7.2}$$

$$\left(c^{(i)}_{i(jj)} - c^{(i)}_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100\right) g_{i(j)} \leqslant g_{i(jj)} \leqslant \left(c^{(i)}_{i(jj)} + \right.$$

$$\left. + c^{(i)}_{i(jj)}\,\delta_{i(jj)}/100\right) g_{i(j)} \qquad (7.3)$$

$$c_{i(jj')} - c_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\Big) \sum_{i} g_{i(j)} \leqslant g_{i(jj')} \leqslant \left(c_{i(jj')} + \right.$$

$$\left. + c_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\right) \sum_{i} g_{i(j)} \qquad (8.1)$$

$$\left(c^{(i')}_{i(jj')} - c^{(i')}_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\right) g_{i'(j)} \leqslant g_{i(jj')} \leqslant \left(c^{(i')}_{i(jj')} + \right.$$

$$\left. + c^{(i')}_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\right) g_{i'(j)} \qquad (8.2)$$

$$\left(c^{(i)}_{i(jj')} - c^{(i)}_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\right) g_{i(j)} \leqslant g_{i(jj')} \leqslant \left(c^{(i)}_{i(jj')} + \right.$$

$$\left. + c^{(i)}_{i(jj')}\,\delta_{i(jj')}/100\right) g_{i(j)} \qquad (8.3)$$

$$c_{i(j0)} - c_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\Big) \sum_{i} g_{i(j)} \leqslant g_{i(j0)} \leqslant \left(c_{i(j0)} + \right.$$

$$\left. + c_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\right) \sum_{i} g_{i(j)} \qquad (9.1)$$

$$\left(c^{(i')}_{i(j0)} - c^{(i')}_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\right) g_{i'(j)} \leqslant g_{i(j0)} \leqslant \left(c^{(i')}_{i(j0)} + \right.$$

$$\left. + c^{(i')}_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\right) g_{i'(j)} \qquad (9.2)$$

$$\left(c^{(i)}_{i(j0)} - c^{(i)}_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\right) g_{i(j)} \leqslant g_{i(j0)} \leqslant \left(c^{(i)}_{i(j0)} + \right.$$

$$\left. + c^{(i)}_{i(j0)}\,\delta_{i(j0)}/100\right) g_{i(j)} \qquad (9.3)$$

$$\left(h_{i(j)} - h_{i(j)}\,\delta_{i(j)}/100\right) \sum_{i} g_{i(j)} \leqslant g_{i(j)} \leqslant$$

$$\left(h_{i(j)} + h_{i(j)}\,\delta_{i(j)}/100\right) \sum_{i} g_{i(j)} \qquad (10.1)$$

$$g_{i(0j)} \Big/ \left(h^{(i)}_{i(j)} + h^{(i)}_{i(j)}\,\delta_{i(j)}/100\right) \leqslant g_{i(j)} \leqslant$$

$$\leqslant g_{i(0j)} \Big/ \left(h^{(i)}_{i(j)} - h^{(i)}_{i(j)}\,\delta_{i(j)}/100\right) \qquad (10.2)$$

$i = A,\ B,\ C, \ldots,\ W$ $i' = A$ sau $B$ sau $C$ sau ... sau $W$

$j, j' = 1,\ 2,\ 3, \ldots,\ N$

unde:

$$\delta_{i(jj)},\ \delta^{(i')}_{i(jj)},\ \delta^{(i)}_{i(jj)},\ \delta_{i(jj')},\ \delta^{(i')}_{i(jj')},\ \delta^{(i)}_{i(jj')},\ \delta_{i(j0)},\ \delta^{(i')}_{i(j0)}$$

$$\delta^{(i)}_{i(j0)},\ \delta_{i(j)},\ \delta^{(i)}_{i(j)}$$

sînt limitele variaţiilor procentuale a valorilor constantelor

$$c_{i(jj)},\ c^{(i')}_{i(jj)},\ c^{(i)}_{i(jj)},\ c_{i(jj')},\ c^{(i')}_{i(jj')},\ c^{(i)}_{i(jj')},\ c_{i(j0)},\ c^{(i')}_{i(j0)},\ c^{(i)}_{i(j0)},$$

$$h_{i(j)},\ h^{(i)}_{i(j)}.$$

Celelalte notaţii sînt indicate în lucrarea [1].

Modelul matematic constituit din ecuaţia (6) şi inecuaţiile (7.1)—(10.2) se rezolvă pentru cazurile cele mai puţin favorabile din punctul de vedere al dimensionării instalaţiei respective. Aceste cazuri pot fi exprimate prin următoarele ecuaţii:

$$f_s\ (\text{opt}) = \max \sum_{i} g_{i(j)} \qquad (11)$$

$$i = A,\ B,\ C, \ldots,\ W \qquad j = 1,\ 2,\ 3, \ldots,\ N$$

care exprimă capacităţile maxime ale stadiilor schemei.

Modelele matematice constituite din restricţiile (6)—(10.2) şi ecuaţiile (11) pot fi rezolvate prin metoda programării liniare, ecuaţiile (11) constituind funcţiile obiectiv respective.

Valorile maxime ale necunoscutelor obţinute prin rezolvarea modelelor servesc pentru dimensionarea instalaţiei.

Atunci cînd se consideră că valorile constantelor sînt medii exacte inecuaţiile (7.1)—(10.2) devin ecuaţii care împreună cu ecuaţia (6) se pot rezolva prin metodele cunoscute de rezolvare a sistemelor de $n$ ecuaţii cu $n$ necunoscute (substituţie, reducere sau cu algoritmul Gauss-Jordan).

Soluţia modelului corespunde cazului cel mai probabil de funcţionare a instalaţiei servind pentru determinarea cantităţilor medii de materii prime necesare şi de produse finite şi intermediare rezultate.

Modelul matematic constituit din restricţiile (6)—(10.2) şi funcţiile obiectiv (11) se referă la cazul general cînd toate constantele sînt aproximative. În practică numai unele dintre acestea sînt aproximative ceea ce duce la reducerea dimensiunilor problemelor deoarece transformarea unei inecuaţii a modelului într-o ecuaţie are ca rezultat eliminarea unei variabile de compensaţie.

## Concluzii

Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe cu constante aproximative implică două etape de calcul, şi anume: determinarea bilanţului de materiale pentru cazurile cel mai puţin favorabile din punctul de vedere al dimensionării instalaţiei respective (cînd capacităţile stadiilor schemei şi cantităţile fluxurilor de materiale sînt maxime) şi pentru cazul cel mai probabil de funcţionare a instalaţiei (cînd valorile cantităţilor de produse finite, produse intermediare şi materii prime corespund soluţiei modelului cu valori medii ale constantelor).

Pentru prima etapă de calcul se foloseşte modelul matematic constituit din restricţiile (6)—(10.2) şi funcţia obiectiv (11) alegîndu-se valorile cele mai mari ale necunoscutelor. Aceste valori servesc pentru dimensionarea instalaţiei.

Pentru a doua etapă de calcul se foloseşte modelul constituit din restricţiile (6)—(10.2) care devin un sistem de $n$ ecuaţii cu $n$ necunoscute atunci cînd constantele au valori medii. Soluţia obţinută prin rezolvarea modelului serveşte pentru determinarea cantităţilor medii de materii prime necesare şi de produse finite şi intermediare rezultate.

*Exemplu.* Un proces tehnologic pentru obţinerea produsului principal I din materiile prime $E$ şi $H$ constă dintr-o operaţie de sinteză şi o operaţie de separare (fig. 1).

Din operaţia de sinteză rezultă amestecul de componenţi $E$, $I$ şi $M$ care se separă în operaţia de separare într-un amestec de componenţi $E$, $I$ şi $M$ şi component $E$ care este recirculat la alimentarea operaţiei de sinteză. Componentul $M$ este un produs finit secundar.

Fracţiile de transformare a cantităţii componenţilor care alimentează operaţia de sinteză, respectiv

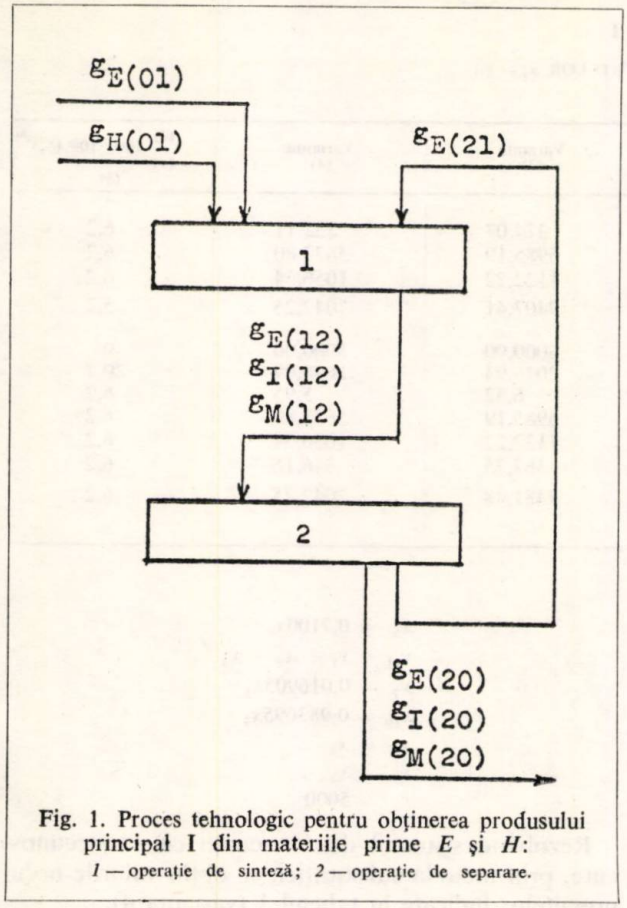



Fig. 1. Proces tehnologic pentru obținerea produsului principal I din materiile prime $E$ și $H$:
*1* — operație de sinteză; *2* — operație de separare.

de separare a amestecului de componenți care alimentează operația de separare (kg/kg) sînt:

$$c_{E(12)} = 0{,}050 \pm 1\%$$
$$c_{I(12)} = 0{,}800 \pm 1\%$$
$$c_{M(12)} = 0{,}150 \pm 1\%$$
$$c^{(E)}_{E(20)} = 0{,}016905$$
$$c^{(E)}_{E(21)} = 0{,}983095$$
$$c^{(I)}_{I(20)} = 1$$
$$c^{(M)}_{M(20)} = 1$$

Rapoartele dintre cantitățile componenților care alimentează operația de sinteză (kg/kg) sînt:

$$h_{E(1)} = 0{,}290 \pm 5\%$$
$$h_{H(1)} = 0{,}710 \pm 5\%$$

Să se determine bilanțul de materiale al procesului pentru o cantitate de materie primă proaspătă $H$ de 5000 kg/h.

*Rezolvare.* Aplicînd ecuația (6) și inecuațiile (7.1) — (10.2) se obține:

$$\sum_i g_{i(1)} = g_{H(01)} + g_{E(01)} + g_{E(21)}$$

$$(c_{E(12)} - c_{E(12)}\,\delta_{E(12)}/100) \sum_i g_{i(1)} \leqslant g_{E(12)} \leqslant (c_{E(12)} + c_{E(12)}\,\delta_{E(12)}/100) \sum_i g_{i(1)}$$

$$(c_{I(12)} - c_{I(12)}\,\delta_{I(12)}/100) \sum_i g_{i(1)} \leqslant g_{I(12)} \leqslant (c_{I(12)} + c_{I(12)}\,\delta_{I(12)}/100) \sum_i g_{i(1)}$$

$$(c_{M(12)} - c_{M(12)}\,\delta_{M(12)}/100) \sum_i g_{i(1)} \leqslant g_{M(12)} \leqslant (c_{M(12)} + c_{M(12)}\,\delta_{M(12)}/100) \sum_i g_{i(1)}$$

$$(h_{H(1)} - h_{H(1)}\,\delta_{H(1)}/100) \sum_i g_{i(1)} \leqslant g_{H(1)} = g_{H(01)} \leqslant (h_{H(1)} + h_{H(1)}\,\delta_{H(1)}/100) \sum_i g_{i(1)}$$

$$\sum_i g_{i(2)} = g_{E(12)} + g_{I(12)} + g_{M(12)}$$

$$g_{E(20)} = c^{(E)}_{E(20)}\, g_{E(2)} = c^{(E)}_{E(20)}\, g_{E(12)}$$
$$g_{E(21)} = c^{(E)}_{E(21)}\, g_{E(2)} = c^{(E)}_{E(21)}\, g_{E(12)}$$
$$g_{I(20)} = c^{(I)}_{I(20)}\, g_{I(2)} = c^{(I)}_{I(20)}\, g_{I(12)}$$
$$g_{M(20)} = c^{(M)}_{M(20)}\, g_{M(20)} = c^{(M)}_{M(20)}\, g_{M(12)}$$
$$g_{H(01)} = \text{const.}$$

Aplicînd ecuațiile (11) rezultă:

$$f_s\ (\text{opt})_1 = \max \sum_i g_{i(1)} \qquad \text{(varianta 1)}$$

$$i = E,H$$

sau

$$f_s\ (\text{opt})_2 = \max \sum_i g_{i(2)} \qquad \text{(varianta 2)}$$

$$i = E,I,M$$

Din datele problemei rezultă:

$$c_{E(12)} - c_{E(12)}\,\delta_{E(12)}/100 = 0{,}050 - 0{,}050.1/100 = 0{,}0495$$
$$c_{E(12)} + c_{E(12)}\,\delta_{E(12)}/100 = 0{,}050 + 0{,}050.1/100 = 0{,}0505$$
$$c_{I(12)} - c_{I(12)}\,\delta_{I(12)}/100 = 0{,}800 - 0{,}800.1/100 = 0{,}7920$$
$$c_{I(12)} + c_{I(12)}\,\delta_{I(12)}/100 = 0{,}800 + 0{,}800.1/100 = 0{,}8080$$
$$c_{M(12)} - c_{M(12)}\,\delta_{M(12)}/100 = 0{,}150 - 0{,}150.1/100 = 0{,}1485$$
$$c_{M(12)} + c_{M(12)}\,\delta_{M(12)}/100 = 0{,}150 + 0{,}150.1/100 = 0{,}1515$$
$$h_{H(1)} - h_{H(1)}\,\delta_{H(1)}/100 = 0{,}710 - 0{,}710.5/100 = 0{,}6750$$
$$h_{H(1)} + h_{H(1)}\,\delta_{H(1)}/100 = 0{,}710 + 0{,}710.5/100 = 0{,}7460$$

Notînd $g_{E(12)} = x_1$, $g_{I(12)} = x_2$, $g_{M(12)} = x_3$, $\sum_i g_{i(1)} = x_4$, $g_{H(01)} = x_5$, $g_{E(01)} = x_6$, $g_{E(20)} = x_7$, $g_{I(20)} = x_8$, $g_{M(20)} = x_9$, $g_{E(21)} = x_{10}$, $\sum_i g_{i(2)} = x_{11}$, se obține:

$$x_4 = x_5 + x_6 + x_{10}$$
$$0{,}0495x_4 \leqslant x_1 \leqslant 0{,}0505x_4$$
$$0{,}7920x_4 \leqslant x_2 \leqslant 0{,}8080x_4$$
$$0{,}1485x_4 \leqslant x_3 \leqslant 0{,}1515x_4$$
$$0{,}6750x_4 \leqslant x_5 \leqslant 0{,}7460x_4$$
$$x_{11} = x_1 + x_2 + x_3$$

**Tabelul 1**

VALORILE NECUNOSCUTELOR $x_1 - x_{11}$
(kg/h)

| | Varianta (1) | Varianta (2) | Varianta (3) | Varianta (4) | $\frac{(3)}{(4)}$ 100—100 (%) (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_1 = g_{E(12)}$ | 366,67 | 374,07 | 374,07 | 352,11 | 6,2 |
| $x_2 = g_{I(12)}$ | 5866,67 | 5985,19 | 5985,19 | 5633,80 | 6,2 |
| $x_3 = g_{M(12)}$ | 1100,00 | 1122,22 | 1122,22 | 1056,34 | 6,2 |
| $x_4 = \sum_i g_{i(1)}$ | 7407,41 | 7407,41 | 7407,41 | 7042,25 | 5,2 |
| $x_5 = g_{H(01)}$ | 5000,00 | 5000,00 | 5000,00 | 5000,00 | 0 |
| $x_6 = g_{E(01)}$ | 2046,94 | 2039,66 | 2046,94 | 1696,09 | 20,7 |
| $x_7 = g_{E(20)}$ | 6,20 | 6,32 | 6,32 | 5,95 | 6,2 |
| $x_8 = g_{I(20)}$ | 5866,67 | 5985,19 | 5985,19 | 5633,80 | 6,2 |
| $x_9 = g_{M(20)}$ | 1100,00 | 1122,22 | 1122,22 | 1056,34 | 6,2 |
| $x_{10} = g_{E(21)}$ | 360,47 | 367,75 | 367,75 | 346,16 | 6,2 |
| $x_{11} = \sum_i g_{i(2)}$ | 7333,33 | 7481,48 | 7481,48 | 7042,25 | 6,2 |

$$x_7 = 0{,}016905x_1$$
$$x_{10} = 0{,}983095x_1$$
$$x_8 = x_2$$
$$x_9 = x_3$$
$$x_5 = 5000$$
$$\max x_4 \qquad \text{(varianta 1)}$$

sau:

$$\max x_{11} \qquad \text{(varianta 2)}$$

Prin rezolvarea modelului, cu ajutorul algoritmului simplex, se obţin valorile necunoscutelor indicate în tabelul 1. Pe baza acestor valori se aleg valorile maxime ale necunoscutelor considerînd că acestea corespund cazului cel mai puţin favorabil (varianta 3).

Aplicînd ecuaţia (6) şi inecuaţiile (7.1)—(10.2) pentru constante cu valori medii rezultă:

$$x_4 = x_5 + x_6 + x_{10}$$
$$x_1 = 0{,}0500x_4$$
$$x_2 = 0{,}8000x_4$$
$$x_3 = 0{,}1500x_4$$
$$x_5 = 0{,}7100x_4$$
$$x_{11} = x_1 + x_2 + x_3$$
$$x_7 = 0{,}016905x_1$$
$$x_{10} = 0{,}983095x_1$$
$$x_8 = x_2$$
$$x_9 = x_3$$
$$x_5 = 5000$$

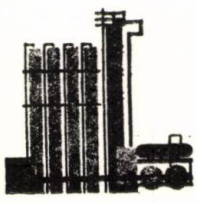
Rezolvînd sistemul de 11 ecuaţii cu 11 necunoscute, prin metoda substituţiei, se obţin valorile necunoscutelor indicate în tabelul 1 (varianta 4).

În tabelul 1 sînt indicate şi diferenţele (%) dintre valorile necunoscutelor care corespund cazului cel mai puţin favorabil de dimensionare a instalaţiei şi cele care corespund cazului cel mai probabil de funcţionare a acesteia.

Ecuaţia de conservare a materiei se verifică cu o eroare de —1% pentru varianta 1, +1% pentru varianta 2 şi 0,0000% pentru varianta 4.

**Bibliografie**

1. BADEA, L., Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe, Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.



MARIUS PECULEA

# Diagrama de temperaturi și unitatea de transfer în schimbul de căldură

D.C. 621.565.934

**The paper describes the behaviour of a heat exchanger in a new form using a temperature diagram, the ordinate and the abscise being the temperature of the two fluids. The behaviour of the heat exchanger is represented on a straight characterized by the original data. The transfer unit, the exchange surface that corresponds to the transfer unit and the number of transfer units that accomplish the heat transfer can be defined by this representation. Taking the straight slope of the exchanger as a parameter the representation exemplifies the optimal determination of the counter-current heat exchangers parameter for the minimal total cost.**

Comportarea unui schimbător de căldură, cu curgerea fluidelor în contracurent, este definită de cunoașterea profilelor de temperatură a celor două fluide, în lungul suprafeței de schimb și este prezentată în figura 1. Convențional s-a notat cu indicele 1 partea din stînga a schimbătorului, care corespunde și la intrarea fluidului cu temperatura cea mai ridicată și cu indicele 2 partea din dreapta a schimbătorului, care corespunde cu intrarea fluidului cu temperatura cea mai scăzută [1].
Din figura 1 rezultă următoarele notații:

$$\Delta_1 = t_1 - t_1' \qquad \Lambda = t_1 - t_2$$
$$\Delta_2 = t_2 - t_2' \qquad \Lambda' = t_1' - t_2' \tag{1}$$

Un parametru caracteristic al schimbătorului este raportul dintre capacitățile calorice ale celor două fluide

$$\varphi = \frac{W_1}{W_2} = \frac{D_1 C_1}{D_2 C_2} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\Lambda'}{\Lambda} \tag{2}$$

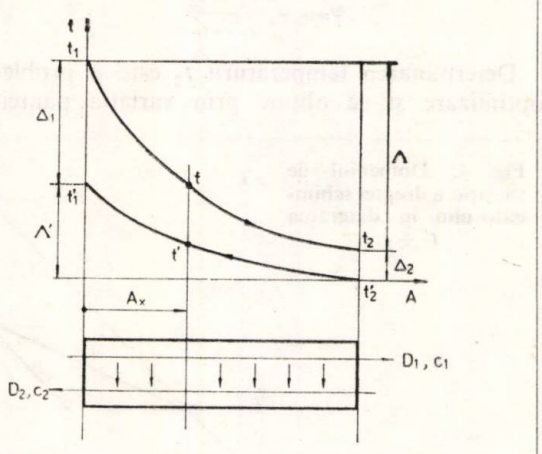



Fig. 1. Diagrama de comportare a unui schimbător în contracurent.

unde $D$ și $C$ sînt debitele și căldurile specifice ale fluidelor și

$$m_1 = \frac{k}{D_1 C_1}; \quad m_2 = \frac{k}{D_2 C_2} \tag{3}$$

respectiv fluxul de căldură

$$\Phi = D_1 C_1 \Lambda = D_2 C_2 \Lambda' \tag{4}$$

considerînd că schimbătorul nu are pierderi de căldură către exterior.

Comportarea schimbătorului în contracurent va fi urmărită într-un domeniu unde $\varphi < 1$, respectiv pentru care $D_1 C_1 < D_2 C_2$.

## Diagrama de temperaturi

Urmărirea comportării schimbătorului se face în mod obișnuit după diagrama din figura 1, cînd este necesar să se cunoască trei mărimi: temperatura fluidului cald $t$, temperatura fluidului rece $t'$ și suprafața de schimb, $A$.

S-a căutat o reprezentare, care să permită urmărirea comportării unui schimbător în contracurent, care să necesite cunoașterea doar a două mărimi, respectiv temperaturile celor două fluide $t$ și $t'$. S-a căutat astfel o funcție de forma

$$t' = f(t) \tag{5}$$

Pentru aceasta s-a eliminat mărimea suprafeței $A_x$ din funcțiile care descriu variația temperaturilor fluidelor în lungul suprafeței de schimb [1]

$$t = t_1 - \frac{\Delta_1}{1-\varphi}\left[1 - e^{-m_1(1-\varphi)A_x}\right] \tag{6}$$

$$t' = t_1' - \frac{\varphi\Delta_1}{1-\varphi}\left[1 - e^{-m_1(1-\varphi)A_x}\right] \tag{7}$$

rezultînd o funcție de forma (5), respectiv

$$t' = \varphi t + (t_1' - \varphi t_1) \tag{8}$$

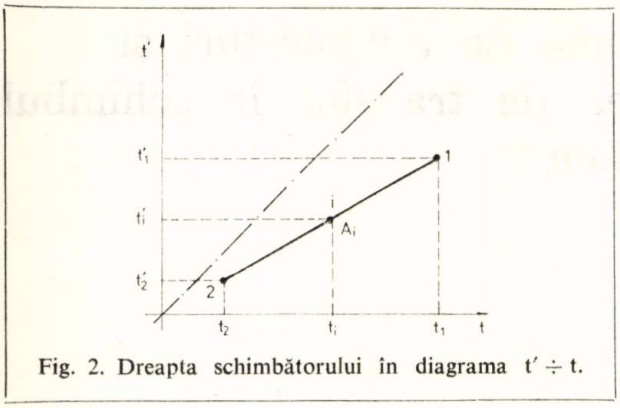


Fig. 2. Dreapta schimbătorului în diagrama $t' \div t$.

sau:

$$\frac{t' - \varphi t}{t'_1 - \varphi t_1} = 1 \tag{9}$$

şi care reprezintă în sistemul de coordonate $t' \div t$ o dreaptă

$$t' = \varphi t + a \tag{10}$$

cu panta $\varphi$ şi ordonata la origine $a = t'_1 - \varphi t_1$.

În figura 2 este reprezentată *dreapta de operare a schimbătorului*, localizată sub bisectoare, deoarece $\varphi < 1$. Unui punct $i$ de pe dreaptă îi corespund cele două temperaturi $t_i$ şi $t'_i$ din dreptul unei secţiuni $A_i$ a schimbătorului.

La un schimbător în contra curent cu o suprafaţă de schimb infinit mare, temperaturile din partea dreaptă a schimbătorului (figura 1) devin egale şi vor avea valoarea din relaţiile (6) şi (7)

$$t_\infty = t'_\infty = t_1 - \frac{\Delta_1}{1 - \varphi} \tag{11}$$

ceea ce corespunde unei pante

$$\varphi_\infty = \frac{t'_1 - t_\infty}{t_1 - t_\infty} \tag{12}$$

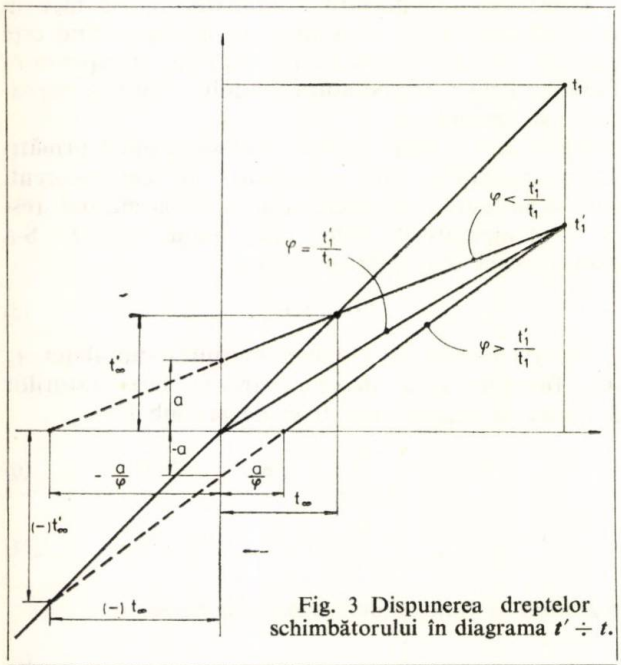


Fig. 3 Dispunerea dreptelor schimbătorului în diagrama $t' \div t$.

şi totodată unui randament:

$$\eta = \frac{t_1 - t_2}{t_1 - t'_2} = 1 \tag{13}$$

deoarece $t_2 = t'_2 = t_\infty$.

Pentru cazul particular de funcţionare a schimbătorului cînd $t_\infty = 0$, panta dreptei de operare are valoarea $\varphi = \frac{t'_1}{t_1}$; această dreaptă trece prin origine. Pentru valori ale pantei mai mici sau mai mari decît raportul $\frac{t'_1}{t_1}$ dreptele schimbătorului sînt dispuse în diagrama $t' \div t$ ca în figura 3.

Cu totul interesant pentru diagrama $t' \div t$ este bisectoarea patratului cu latura egală cu $t_1$. Bisectoarea faţă de dreapta schimbătorului reprezintă o dreaptă de echilibru, care pentru un schimbător de căldură este un echilibru termic. Intersecţia dreptei schimbătorului cu bisectoarea defineşte temperatura corespunzătoare unei suprafeţe de schimb infinită.

**Utilitatea diagramei de temperaturi**

Comportarea unui schimbător, pentru condiţii diferite de operare, este descrisă în patratul cu latura egală cu $t_1$, în domeniul situat sub bisectoare.

În schimbul de căldură problema constă în determinarea temperaturii optime de ieşire a fluidului cald $t_2$ şi a debitului lui $D_1$, cunoscute fiind temperatura $t_1$ cu care este disponibil fluidul de încălzire şi cerinţa de a încălzi un fluid cu debitul $D_2$ de la temperatura $t'_2$ la $t'_1$.

În patratul din diagrama $t' \div t$, din figura 4, definit de temperatura $t_1$ se fixează temperatura $t'_1$ şi se duce o paralelă cu abscisa prin $t'_2$. Temperatura căutată $t_2$ este determinată de dreapta schimbătorului dusă prin punctul $t'_1$ şi care va avea o pantă $\varphi$. Domeniul de variaţie a pantei $\varphi$ este

$$\varphi_{min} \leqslant \varphi \leqslant 1 \tag{14}$$

pentru care rezultă un interval de temperatură pentru $t_2$ indicat în figura 4.

Valoarea lui $\varphi_{min}$ se determină din condiţia $t_2 = t'_2 = t_\infty$ şi din (12) rezultă

$$\varphi_{min} = \frac{t'_1 - t'_2}{t_1 - t'_2} \tag{15}$$

Determinarea temperaturii $t_2$ este o problemă de optimizare şi se obţine prin variaţia pantei $\varphi$ în

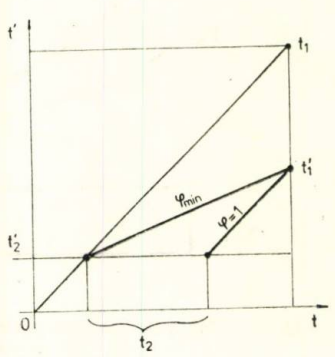


Fig. 4. Domeniul de variaţie a dreptei schimbătorului în diagrama $t' \div t$.

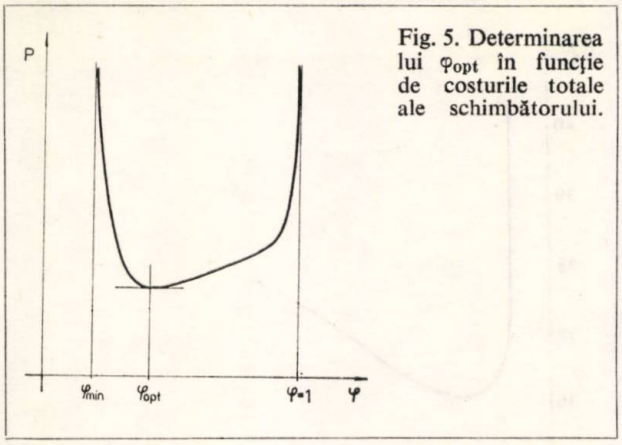



Fig. 5. Determinarea lui $\varphi_{opt}$ în funcție de costurile totale ale schimbătorului.

domeniul (14), pentru care se calculează costul total $P$ al schimbătorului.

Din $\frac{\partial P}{\partial \varphi} = 0$ rezultă $\varphi_{opt}$, care determină valoarea temperaturii $t_2$ și a debitului $D_1$. Figura 5 ilustrează operația de optimizare descrisă.

Determinarea parametrilor optimi de funcționare a schimbătoarelor de căldură se face în mod obișnuit în funcție de diferența medie de temperatură $\Delta Tm$ [2, 3]. $\Delta Tm$ poate fi exprimat în funcție de temperaturile din datele inițiale, respectiv $t_1$, $t_1'$, $t_2'$ și parametrul $\varphi$.

$$\Delta Tm = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2}} = \frac{\theta}{\ln \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \theta}} \tag{16}$$

unde:

$$\theta = \Lambda' \left( \frac{1}{\varphi} - 1 \right) \tag{17}$$

Dacă se caută valoarea cea mai bună pentru $\Delta Tm$ în funcție de variația lui $\varphi$ trebuie ca

$$\frac{\partial (\Delta Tm)}{\partial \varphi} = 0 \tag{18}$$

a cărei soluție este

$$\ln \frac{\Delta_1}{\Delta_1 - \theta} = \frac{\theta}{\Delta_1 - \theta} \tag{19}$$

și care admite o rădăcină pentru

$$\Delta_1 = \theta = \Lambda' \left( \frac{1}{\varphi} - 1 \right) \tag{20}$$

Rădăcina (20) conduce la $t_2 = t_2'$, deci soluția ecuației (18) se obține pentru valoarea pantei $\varphi = \varphi_{min}$, care corespunde unei suprafețe infinite de schimb și unui randament al schimbătorului $\eta = 1$. Pentru rădăcina (20) $\Delta Tm = 0$, ceea ce corespunde din punct de vedere termodinamic unei transmiteri reversibile de căldură.

## Unitatea de transfer

Amintită în literatura de specialitate [4] unitatea de transfer UT, transpusă de la procesele de transfer de masă la cele de transfer de căldură, nu și-a găsit o utilizare în domeniul schimbătoarelor de căldură din lipsa unei reprezentări a procesului de schimb cu ajutorul unității de transfer.

Prin reprezentarea procesului de schimb de căldură în diagrama cu coordonate $t' \div t$ unitatea de transfer permite investigarea schimbului de căldură pentru fluide ce curg în contra curent.

Cu raportare la reprezentarea din figura 1, se definește unitatea de transfer UT, ca mărimea unui element de schimb care realizează un echilibru între două fluide. În conformitate cu figura 6, unitatea de transfer pentru schimbul de căldură în contra curent se definește ca o suprafață de schimb $A_i$, care realizează un echilibru termic între cele două fluide care intră în elementul de schimb cu temperaturile $t_i$ și $t_{i+1}'$ și părăsesc elementul cu temperaturile $t_{i+1}$ și $t_i'$, astfel că

$$t_{i+1} = t_i' \tag{21}$$

Relația (21), care reprezintă echilibrul termic, este ecuația bisectoarei din diagrama $t' \div t$.

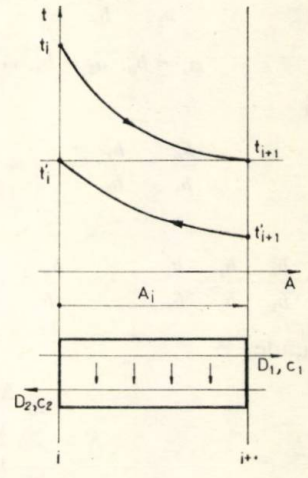



Fig. 6. Definirea unității de transfer.

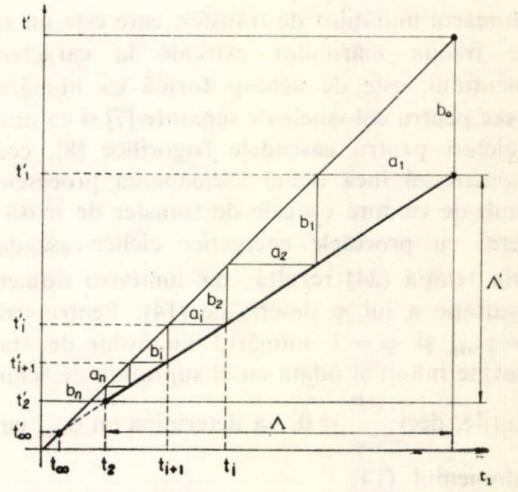



Fig. 7. Definirea numărului de unități de transfer în diagrama $t' \div t$ a schimbătorului.

Cu unitatea de transfer astfel definită, pentru cunoașterea comportării schimbătorului este necesar să se determine și numărul unităților de transfer $N$, pentru care se realizează trecerea fluxului de căldură dorit și profilul de temperaturi în lungul suprafeței de schimb.

Se apelează la reprezentarea în diagrama $t' \div t$, înscriindu-se în patratul de temperaturi cele două drepte: de operație și de echilibru, adoptînd și notațiile din figura 7. Determinarea numărului de UT se face prin iterația sistemului

$$t'_i = \varphi t_i + (t'_1 - \varphi t_1) \tag{22}$$

$$t_{i+1} = t'_i \tag{23}$$

ecuația (22) reprezentînd dreapta de operare a schimbătorului și ecuația (23) dreapta de echilibru.

Iterația sistemului (22), (23) este binecunoscută metodă a lui McCabe-Thiele [5, 6].

Analitic determinarea lui $N$ se face prin aplicarea legilor de asemănare a triunghiurilor formate din treptele diagramei de tip McCabe-Thiele.

$$\frac{\Lambda}{\Lambda'} = \frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} = \cdots = \frac{a_i}{b_i} = \cdots = \frac{1}{\varphi}$$

$$a_1 = b_0;\ a_2 = b_1;\ \cdots\ a_{i+1} = b_i$$

deci

$$\frac{b_0}{b_1} = \frac{b_1}{b_2} = \cdots = \frac{b_i}{b_{i+1}} = \frac{1}{\varphi}$$

și

$$\frac{b_0}{b_1} \cdot \frac{b_1}{b_2} \cdot \frac{b_2}{b_3} \cdot \cdots \cdot \frac{b_{n-1}}{b_n} = \left(\frac{1}{\varphi}\right)^N = \frac{b_0}{b_n} = \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$$

de unde

$$N = \frac{\ln \dfrac{\Delta_1}{\Delta_2}}{\ln \dfrac{1}{\varphi}} \tag{24}$$

Numărul unităților de transfer, care este un raport între fracția mărimilor extreme la caracteristica elementului, este de aceeași formă cu numărul lui Fenske pentru coloanele de separare [7] și ca numărul de cicluri pentru cascadele frigorifice [8], ceea ce demonstrează încă odată asemănarea proceselor de schimb de căldură cu cele de transfer de masă și în general cu procesele energetice ciclice-cascadate.

Din relația (24) rezultă clar limitarea domeniului de variație a lui $\varphi$ descris de (14). Pentru cazurile $\varphi = \varphi_{min}$ și $\varphi = 1$ numărul unităților de transfer $N$ devine infinit și odată cu el suprafața de schimb și costurile, deci $\dfrac{\partial P}{\partial \varphi} = 0$, va determina un $\varphi_{opt}$ cuprins în domeniul (14).

Legat de modul de transmitere a căldurii, unității de transfer îi corespunde o anumită suprafață de

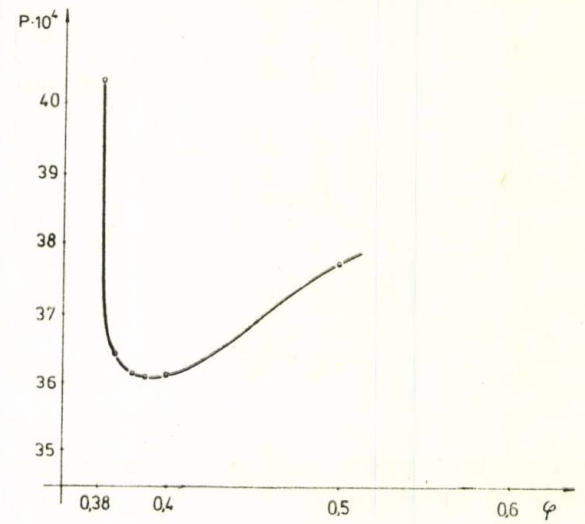



Fig. 8. Variația costurilor totale ale schimbătorului în funcția de $\varphi$.

schimb, a cărei mărime se determină pornind de la sistemul [1]

$$\begin{aligned} dt &= -m_1 (t - t')\, dA \\ dt' &= -m_2 (t - t')\, dA \end{aligned} \tag{25}$$

care se integrează în condițiile unității de transfer descrise în figura 6 și relația (21)

$$\int_{t_i - t'_i}^{t'_i - t'_{i+1}} \frac{d(t - t')}{(t - t')} = \int_0^{A_i} -m_1 (1 - \varphi)\, dA$$

de unde rezultă

$$A_t = \frac{\ln \dfrac{t_i - t'_i}{t'_i - t'_{i+1}}}{m_1 (1 - \varphi)} \tag{26}$$

Conform figurii 7

$$\frac{t_i - t'_i}{t'_i - t'_{i+1}} = \frac{b_{i-1}}{b_i} = \frac{1}{\varphi}$$

și astfel suprafața unității de transfer este

$$A\,(UT) = \frac{\ln \dfrac{1}{\varphi}}{m_1 (1 - \varphi)} \tag{27}$$

Relația (27) demonstrează că la un mod de operare constant, adică $\varphi = \text{const.}$, suprafața unității de transfer $A(UT)$ este aceeași în lungul schimbătorului.

Suprafața totală a schimbătorului, pentru a realiza trecerea fluxului de căldură $\Phi$ este

$$A = N \cdot A(UT) \tag{28}$$

respectiv

$$A = N \frac{\ln \dfrac{1}{\varphi}}{m_1 (1 - \varphi)} \tag{29}$$

```
PHI= 3.940000000E-01          T INFINIT= 9.273927393E 01
T2= 9.847715736E 01             DELTA 2= 3.477157361E 00
N= 3.143824804E 00                D 1= 1.576000000E 04
AN= 2.422266150E 01           DELTA TM= 2.101066443E 01
EPSILON= 2.928172160E 00            TM= 4.004103373E 02
TM'= 3.793996729E 02          TM-TM'= 2.101066443E 01
DELTA EPPHI= 6.373089590E 04  DELTA EPDELTAP= 3.687057775E 02
DELTA EEX= 1.201593089E 03          PF= 3.807590202E 04
PV= 3.229387885E 05                 P= 3.610146906E 05
```

Fig. 9. Fila de calcul care indică parametrii optimi ai schimbătorului.

Relaţia (29) indică capabilitatea suprafeţei A prin legătura strînsă ce există între modul de transmitere al căldurii caracterizat de mărimea $m_1$ şi de modul de operare al schimbătorului caracterizat de mărimea $\varphi$. Relaţia (29) poate fi regăsită şi din integrarea sistemului (25) între limitele $\Delta_1$ şi $\Delta_2$ şi combinarea rezultatului cu relaţia (24).

**Exemplu de aplicare a metodei de calcul**

Se cere încălzirea unui fluid $C_2$ de debit $D_2$ de la temperatura $t_2'$ la $t_1'$, avînd la dispoziţie un agent de încălzire $C_1$ cu temperatura $t_1$. Fluxul de căldură pentru încălzire este $\Phi = D_2C_2(t_1' - t_2')$. Se cere determinarea temperaturii de ieşire din schimbător $t_2$ a agentului de încălzire şi debitul lui $D_1$.

Desfăşurarea calculului:

1 — Se determină $\varphi_{min}$ din (15).

2 — Se apreciază $k$.

3 — Se alege $\varphi$ în intervalul $\varphi_{min} < \varphi < 1$ începînd cu valori apropiate de $\varphi_{min}$.

4 — Se calculează

$$t_2 = t_1 - \frac{\Lambda'}{\varphi}\ ;\ t_\infty = t_1 - \frac{\Delta_1}{1-\varphi}$$

$$\Delta_2 = t_2 - t_2';\ D_1 = \varphi D_2 \frac{C_2}{C_1}$$

$$N = \frac{\ln \dfrac{\Delta_1}{\Delta_2}}{\ln \dfrac{1}{\varphi}}$$

$$A(UT) = \frac{D_2 C_2}{k} \cdot \varphi \cdot \frac{\ln \dfrac{1}{\varphi}}{1-\varphi}$$

$$A = N \cdot A(UT)$$

$$\varepsilon = N \cdot \ln \frac{1}{\varphi}$$

$$T_m = 273 + t_1 - \frac{\Delta_1}{1-\varphi}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon}(1 - e^{-\varepsilon})\right]$$

$$T_m' = 273 + t_1' - \frac{\varphi \cdot \Delta_1}{1-\varphi}\left[1 - \frac{1}{\varepsilon}(1 - e^{-\varepsilon})\right]$$

$\Delta T_m = T_m - T_m'$, care se verifică cu $\Delta T_m = \dfrac{\Delta_1 - \Delta_2}{\ln \dfrac{\Delta_1}{\Delta_2}}$

5 — Se verifică $k$ din $\Phi = k \cdot A \cdot \Delta T_m$; dacă nu corespunde se alege un nou $k$ şi calculul se reia de la punctul 4.

Determinarea costurilor totale se apreciază de către persoana care face calculul. În exemplul de faţă costurile totale au fost considerate ca fiind o sumă de doi termeni [9], unul reprezentînd costuri fixe

$$P_f = p_f \cdot z \cdot A(UT) \cdot N \qquad (30)$$

cel de al doilea costuri de exploatare (variabile)

$$P_v = p_e (E_1 - E_2)\,\tau \qquad (31)$$

Pentru a da energiei o interpretare atît cantitativă cît şi calitativă s-a utilizat noţiunea de exergie [10], a cărui bilanţ pe schimbător este

$$E_1 - E_2 = E_1' - E_2' + \Delta E_\Phi + \Delta E_P + \Delta E_M \qquad (32)$$

unde pierderile se datoresc:

a — transmiterii căldurii la diferenţă finită de temperatură:

$$\Delta E_\Phi = T_0 \frac{T_m - T_m'}{T_m \cdot T_m'}\,\Phi \qquad (33)$$

b — căderilor de presiune datorită frecării [11]

$$\Delta E_p = T_0\left[D_1 \int_0^{\Delta P_1} \frac{v_1}{T_1}\,\mathrm{d}(\Delta P) + D_2 \int_0^{\Delta P_2} \frac{v_2}{T_2}\,\mathrm{d}(\Delta P)\right] = \qquad (34)$$

$$= \frac{T_0}{\delta}\left[\frac{D_1 v_1}{T_m} - \frac{D_2 v_2}{T_m'}\right]\Delta P$$

unde

$$\Delta P = \int_0^N \frac{\lambda}{\beta} \cdot \frac{w^2 A\,(UT)}{2 \cdot v \cdot d_h} \cdot \mathrm{d}N = (\mathrm{const})_{\varphi = \mathrm{const}} \cdot N$$

c — fluxului de căldură pierdut în mediul ambiant

$$\Delta E_M = \gamma \cdot k_0 \cdot A(UT) \cdot N \frac{(T_m - T_0)^2}{T_m} \qquad (35)$$

Starea fluidului 2 fiind cunoscută, din relația $E' = D(h + T_0 s)$ se calculează diferența $E'_1 - E'_2$, astfel că partea dreaptă a ecuației (32) este în totalitate calculabilă și cum rezultă din (33), (34), și (35) este o funcție de panta $\varphi$, respectiv $N$.

Calculînd costurile totale

$$P = P_f + P_v \qquad (36)$$

se poate determina $\varphi_{opt}$ pentru costul total cel mai redus din relația $\frac{\partial P}{\partial \varphi} = 0$.

Diagrama din figura 8, reprezintă rezultatul calculelor pentru cazul

$t_1 = 200°C$

$t'_1 = 135°C$ $\qquad D_2 = 40000$ kg/oră

$t'_2 = 95°C$ $\qquad \varphi_{min} = 0{,}3809523$

Rezultatele tipărite de calculator pentru costurile minime sînt prezentate în figura 9 și corespund următoarelor mărimi

$\varphi = 0{,}394$ $\qquad N = 3{,}1438$

$t_2 = 98{,}477°C$ $\qquad A(UT) = 24{,}22$ m²

$D_1 = 15.760$ kg/oră $\qquad A = 76{,}143$ m²

*Observație:* valoarea lui $\varphi_{opt}$, pentru diferite schimbătoare de căldură se situează pentru schimbătoare de temperaturi joase în imediata vecinătate a lui $\varphi_{min}$, deplasîndu-se către valori mai mari odată cu creșterea temperaturii de lucru a schimbătorului. Această comportare este și o consecință a relației (18), care indică tendința de optimizare către procese de schimb de căldură reversibile.

**Notații**

| | |
|---|---|
| $t, T$ | — temperatura fluidului cald |
| $t', T'$ | — temperatura fluidului rece |
| $D$ | — debit |
| $C$ | — căldură specifică |
| $\Phi$ | — flux de căldură |
| $k$ | — coeficient de trecere a căldurii |
| $A$ | — suprafața schimbătorului |
| $\eta$ | — randamentul schimbătorului |
| $UT$ | — unitatea de transfer |
| $N$ | — numărul unităților de transfer |
| $A(UT)$ | — suprafața unității de transfer |
| $P$ | — costuri |
| $p$ | — prețuri specifice |
| $E$ | — exergie |
| $z$ | — cotă de amortizare a investiției |
| $\tau$ | — timp de funcționare în ore pe an |
| $v$ | — volum specific |
| $\beta, \gamma, \delta$ | — factori de conversie (omogenizare) |

**Indici**

| | |
|---|---|
| 0 | — inițial, mediu ambiant |
| 1 | — fluidul cald, partea stîngă a schimbătorului |
| 2 | — fluidul rece, partea dreaptă a schimbătorului |
| $m$ | — valoare medie |
| $\infty$ | — corespunzător unei suprafețe de schimb infinite. |

**Bibliografie**


1. PECULEA, M., Transmiterea căldurii. Curs. Inst. de Construcții București 1974.
2. * * * Energiewirtschaft für Verfahrenstechniker — VEB Leipzig 1974.
3. FRATZSCHER, W., Die Bedeutung der Exergie für die Energiewirtschaft. Wissenschaftliche Zeitschrift, Leuna — Merseburg 7, 1965, nr. 2.
4. CORNWELL, K., The flow of heat. Van Nostrand Reinhold Co. 1977.
5. SAWISTOWSKI, H., SMITH W., Mass transfer process calculations. Interscience 1963.
6. HOLLAND C. D., Fundamentals and modeling of separation processes. Prentice — Hall 1975.
7. CONSTANTINESCU, D. M., DUMITRESCU, M., PECULEA, M., Metode pentru determinarea numărului de talere teoretice ale instalațiilor de separare izotopică. Studii și Cercetări de fizică, 29, 1977, nr. 4.
8. PECULEA M., Der thermodynamische Wirkungsgrad der Kältekreisprozesse in Kaskadenschaltung. Revue Romaine de Physique, 12, 1967, nr. 2.
9. HOLLAN J., Unterschungen zur Berechnung der Systemzuverlässigkeit von Energieanlagen. Energietechnik, 27, 1977, nr. 8.
10. PECULEA M., Untersuchung des energetischen Optimums einer Isotopentrennkolonne. Kernenergie 9, 1966, nr. 11.
11. FRANKE, U., Thermodynamische Gesichtspunkte der Heizflächenausegung am Beispiel der Rohrbündelheizfläche. Brennstoff — Wärme — Kraft, 28, 1976, nr. 8.

OCTAVIAN RADOVICI
MIHAI V. POPA

# Aspecte fractografice ale coroziunii fisurante sub tensiune a unor oţeluri de mare rezistenţă mecanică în mediu de acid clorhidric

D.C. 620.196.2:669.14

**The paper deals with the metalographic microscopy study of the fracture of some steels corroded under voltage in a hydrochloric acid medium. The form of attack and propagation of the fractures in the metalic structure of two types of steels with high mechanic resistance, i.e. low alloyed carbon steels and stainless steels, are discussed.**

Dintre metodele de studiu al coroziunii fisurante sub tensiune, microscopia metalografică, alături de microscopia optică şi de cea electronică de transmisie sau de baleiaj, ocupă un loc aparte în determinarea structurii, a formei fisurilor şi a modului de propagare a acestora [1].

Studiile de microscopie metalografică pot conduce de asemenea la o diferenţiere între fracturarea mecanică şi cea cauzată de coroziunea fisurantă sub tensiune [1—3].

Studiul de microfractografie efectuat în această lucrare a urmărit analiza fracturilor unor oţeluri de mare rezistenţă mecanică rezultate în urma coroziunii fisurante sub tensiune a acestora în mediu de acid clorhidric.

## Partea experimentală

Studiile s-au efectuat pe epruvete de oţel de mare rezistenţă mecanică.

Compoziţia chimică şi rezistenţa la rupere a oţelurilor studiate sînt redate în tabelul 1.

După cum se observă din acest tabel, oţelurile studiate au fost oţeluri carbon slab aliate (J-55, C-75, N-80 şi P-105, conform normelor API/1973) şi oţeluri inoxidabile (4541, 4571, 4301, 4306, 4841 şi 4021, conform normelor DIN 17440/1967).

Analiza metalografică a structurii metalice a oţelurilor studiate înainte de fracturarea lor în mediul de acid clorhidric este redată în tabelul 2.

Mediile electrolitice în care au fost fracturate oţelurile au fost preparate cu reactivi p.a. şi au constat din acid clorhidric cu concentraţia de 5, 15, 18 şi 28%.

Tensionarea probelor, efectuată pe aparate tip Unisteel Distington (Anglia), s-a făcut la 25,05 şi, la 45 kgf/mm² şi la 30, 50 şi 70% din rezistenţa la rupere ($\sigma_r$).

Microfractografiile obţinute în această analiză metalografică s-au efectuat atît pe zona marginală, cît şi pe cea centrală a probelor metalice. Pentru a pune în evidenţă coroziunea structurală a probelor supuse coroziunii fisurante sub tensiune, şlifurile metalogra-

**Tabelul 1**

COMPOZIŢIA CHIMICĂ ŞI REZISTENŢA LA RUPERE A OŢELURILOR STUDIATE

| Tip de oţel | Compoziţia chimică, % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Mo | V | Ti |
| J-55 | 0,42 | 1,07 | 0,37 | 0,029 | 0,019 | 0,13 | — | 0,01 | urme | — |
| C-75 | 0,37 | 1,48 | 0,29 | 0,014 | 0,016 | 0,14 | — | 0,07 | urme | — |
| N-80 | 0,33 | 1,34 | 0,29 | 0,011 | 0,013 | 0,16 | — | 0,05 | urme | — |
| P-105 | 0,40 | 1,59 | 0,33 | 0,012 | 0,012 | 0,57 | — | 0,20 | 0,09 | — |
| 4541 | 0,09 | 1,25 | 0,50 | 0,031 | 0,015 | 17,24 | 10,45 | — | — | 0,59 |
| 4571 | 0,045 | 1,86 | 0,62 | 0,040 | 0,024 | 17,30 | 10,65 | 2,15 | — | 0,25 |
| 4301 | 0,04 | 1,06 | 0,74 | 0,025 | 0,007 | 17,38 | 9,69 | — | — | — |
| 4306 | 0,046 | 0,92 | 0,63 | 0,027 | 0,009 | 17,35 | 9,31 | — | — | — |
| 4841 | 0,10 | 0,64 | 1,94 | 0,017 | 0,004 | 25,23 | 19,76 | — | — | — |
| 4021 | 0,25 | 0,42 | 0,23 | 0,018 | 0,014 | 14,50 | — | — | — | — |

| Tip oţel | Rezistenţa la rupere, kgf/mm² | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | J-55 | C-75 | N-80 | P-105 | 4541 | 4571 | 4301 | 4306 | 4841 | 4021 |
| | 60,50 | 75,00 | 76,10 | 95,50 | 60,90 | 56,50 | 61,00 | 62,40 | 61,70 | 66,00 |

Tabelul 2

ANALIZA METALOGRAFICĂ A STRUCTURII METALICE A OȚELURILOR STUDIATE

| Tip de oțel | Structură |
|---|---|
| J-55 | perlită + ferită |
| C-75 | troostită |
| N-80 | sorbită |
| P-105 | structură (cu tendință de globurizare) bainită + sorbită |
| 4541 | austenită cu macle și carbonitruri de Ti, dispersate, puține |
| 4571 | austenită cu macle și carbonituri de Ti, mari, dispersate, puține |
| 4301 | austenită cu carburi fine în rețea continuă la limitele grăunților |
| 4306 | austenită cu macle și carburi fine, puține, în rețea |
| 4841 | oțel refractar, austenitic și feritic, cu structură solidă, granulație foarte fină cu precipitări intense de carburi |
| 4021 | oțel martensitic, soluție solidă poliedrică, cu precipitări intense de carburi inter- și intragranular, granulație grosolană |

fice obținute au fost atacate cu acid oxalic 10% sau cu nital 2%. Microfractografiile s-au făcut la măriri de × 100 sau × 250.

**Rezultate experimentale**

Din datele experimentale de microscopie metalografică obținute pe toate tipurile de oțeluri supuse tensionărilor de alungire unidirecțională de 25,05 kgf/mm² în mediu de HCl 18%, la temperatura de 75°C, s-au observat că proba fracturată, studiată metalografic în zona marginală, arată:

— prezența unei coroziuni preferențiale pe oțelurile carbon slab aliate și pe oțelurile inoxidabile 4306, 4541 și 4021 (fig. 1,2);

— coroziunea fisurantă intergranulară sub tensiune pe oțelurile inoxidabile 4301, 4571 și 4841 (fig. 3—5).

Microstructura probei de oțel 4571 — zona centrală — a indicat prezența unei fisuri propagată inter- și transgranular (fig. 6).

După cum se observă din aceste microfractografii, oțelurile carbon slab aliate se fracturează în mediul de HCl 18% ca un rezultat al coroziunii preferențiale, iar cele inoxidabile se fracturează ca rezultat atît al coroziunii preferențiale, cît și al fisurării intergranulare.

Trebuie subliniată obținerea fisurării mixte inter- și transgranulare în zona centrală a oțelului 4571 în HCl 18%, rezultat în acord cu determinările lui S p e i d e l [4], care obține o aceeași fisurare mixtă inter- și transgranulară tot în cazul unui oțel austenitic de mare rezistență mecanică în mediu neutru.

Aceeași coroziune preferențială s-a obținut din studiile metalografice efectuate pe oțel C-75, fracturat în mediu de HCl 5, 15, 18 și 28%, la 75°C și la tensiuni mecanice, aplicate oțelului, de 45 kgf/mm². Aceste fractografii sînt redate în figurile 7, 8.

După cum se observă din aceste fractografii, fracturarea metalică este rezultatul coroziunii preferențiale cînd materialul metalic nu mai suportă sarcina mecanică aplicată. Aceasta este în acord și cu faptul că adîncimea acțiunii atacului preferențial crește odată cu concentrația acidului, fapt ce conduce, deci, la o fracturare mai rapidă a oțelului cu creșterea concentrației de HCl. Acest lucru este confirmat de studiile

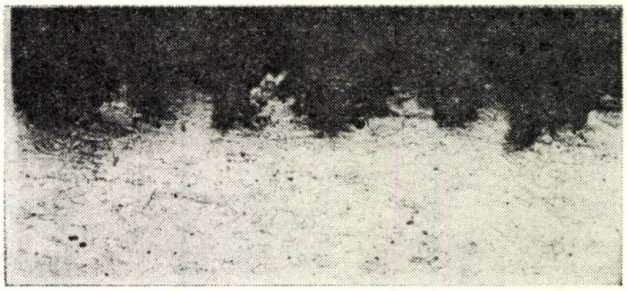


Fig. 1. Microstructura probei de oțel 4021 (mărire × 100) în HCl 18% la $\sigma = 25{,}05$ kgf/mm² și $t = 75°C$. Coroziune preferențială, adîncime maximă de pătrundere 0,09 mm ($t_f = 0{,}50$ ore).

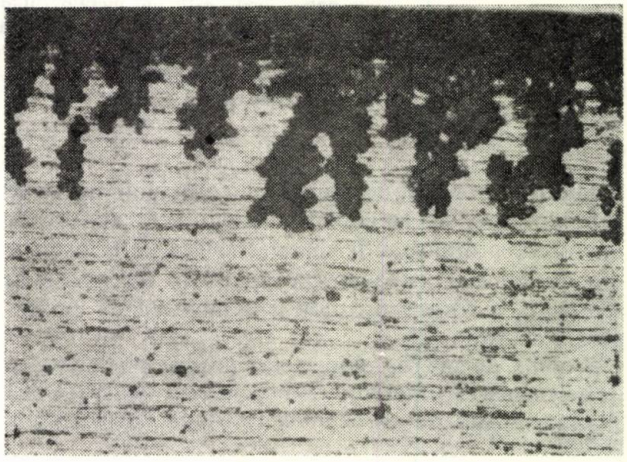


Fig. 2. Microstructura probei de oțel 4541 (mărire × 100) în HCl 18%, la $\sigma = 25{,}05$ kgf/mm² și $t = 75°C$. Coroziune preferențială propagată pe o adîncime de 0,25 mm ($t_f = 2{,}30$ ore).

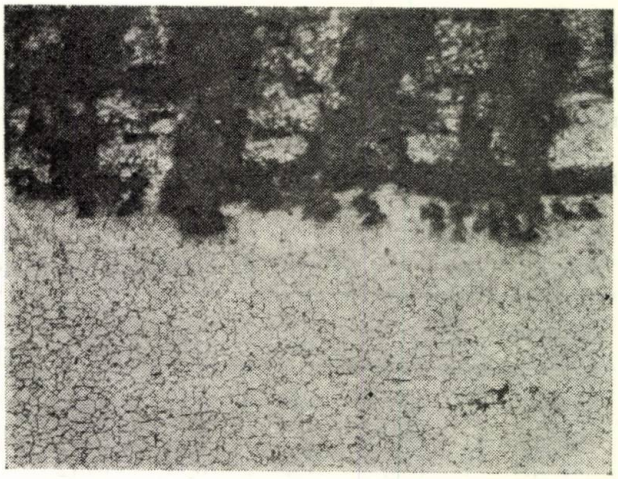


Fig. 3. Microstructura probei de oțel 4301 (mărire × 100) în HCl 18%, la $\sigma = 25{,}05$ kgf/mm² și $t = 75°C$. Fisurare intergranulară propagată pe o adîncime de 0,5 mm ($t_f = 4{,}30$ ore).

Fig. 4. Microstructura probei de oţel 4841 (mărire × 100) în HCl 18%, la $\sigma = 25{,}05$ kgf/mm² şi $t = 75°C$. Fisurare intergranulară propagată pe o adîncime de 1,5 mm ($t_f = 6{,}20$ ore).

Fig. 5. Microstructura probei de oţel 4571 (mărire × 100) în HCl 18%, la $\sigma = 25{,}05$ kgf/mm² şi $t = 75°C$. Coroziunea sub tensiune, fisuri cu grosime de 0,1 mm, propagate pe aproape toată grosimea probei. ($t_f =$ 3,50 ore).

Fig. 6. Microstructura probei de oţel 4571 (mărire × 250) în HCl 18%, la $\sigma = 25{,}05$ kgf/mm² şi $t = 75°C$, zona centrală. Fisură propagată inter- şi transgranular ($t_f = 3{,}50$ ore).

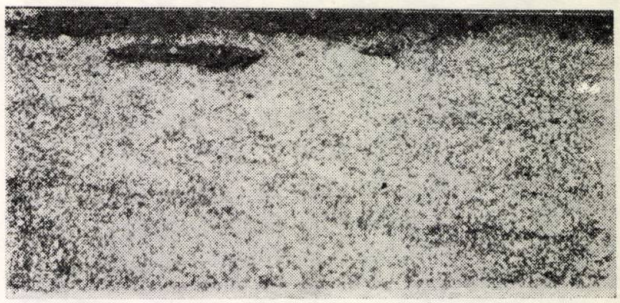


Fig. 7. Microstructura probei de oţel C-75 (mărire × 100) în HCl 5%, la $\sigma = 45$ kgf/mm² şi $t = 75°C$. Început de coroziune preferenţială, adîncime maximă de pătrundere 0,02 mm ($t_f = 5{,}50$ ore).

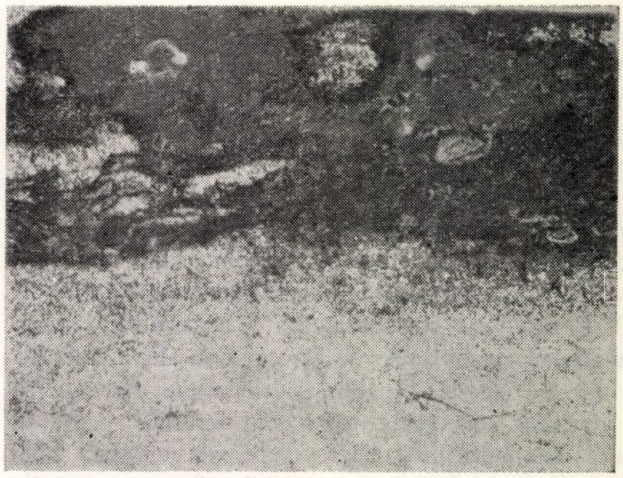


Fig. 8. Microstructura probei de oţel C-75 (mărire × 100) în HCl 28%, la $\sigma = 45$ kgf/mm² şi $t = 75°C$. Coroziune preferenţială, adîncime de pătrundere de aproximativ 0,4 mm ($t_f = 0{,}45$ ore).

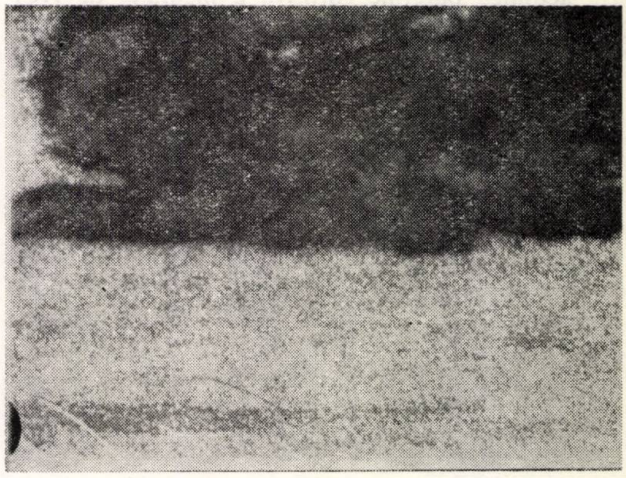


Fig. 9. Microstructura probei de oţel C-75 (mărire × 100) în HCl 28%, la $\sigma = 50\%\ \sigma_r$ şi $t = 25°C$. Coroziune preferenţială avansată. Adîncime de pătrundere de 0,35 mm ($t_f = 25{,}80$ ore).

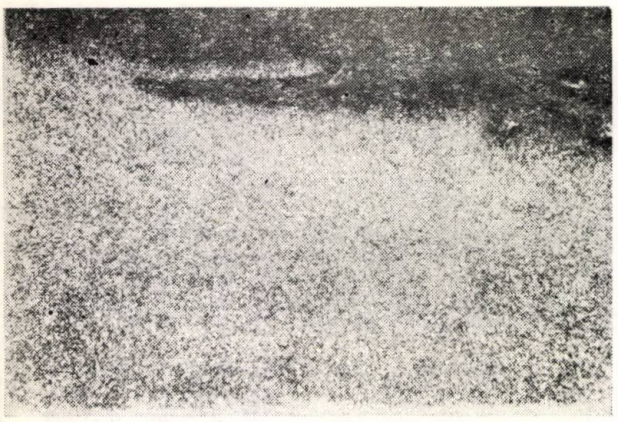


Fig. 10. Microstructura probei de oţel C-75 (mărire × 100) în HCl 28%, la $\sigma = 70\%\ \sigma_r$ şi $t = 25°C$. Coroziune preferenţială foarte avansată. Adîncime de pătrundere de 0,6 mm ($t_f = 8{,}30$ ore).

efectuate anterior atît prin metoda convenţională de determinare a timpului de fracturare [5], cît şi prin metoda trasării curbelor potenţial—timp sau prin metoda electrochimică de studiu al coroziunii fisurante sub tensiune [6].

Microfractografiile obţinute privind influenţa tensiunii mecanice asupra susceptibilităţii la fracturare a oţelului C-75 supus tensionărilor mecanice de 30, 50 şi 70% $\sigma_r$ în mediu de HCl 28%, la temperatura de 25°C, este prezentată în figura 9, aceasta fiind reprezentativă pentru oţelurile carbon slab aliate studiate.

Şi din aceste fractografii se poate observa că adîncimea atacului corosiv plus tensiune mecanică este mai mare cu creşterea tensiunii mecanice aplicate, fapt confirmat şi de studiile efectuate atît prin metodele convenţionale, cît şi prin metoda electrochimică de studiu al coroziunii fisurante sub tensiune [7, 8].

Lipsa prezenţei fisurilor pe oţelurile carbon slab aliate, în astfel de fractografii, poate fi explicată şi prin acţiunea puternic corosivă a mediului de HCl 28 sau 18%. Astfel, într-un mediu mai slab corosiv (HCl 15%), pe oţelul carbon slab aliat N-80, tensionat la 30% $\sigma_r$ şi la temperatura de 25°C, s-a observat pe microfractografie (fig. 10) prezenţa unei microfisuri cu grosimea de 0,06 mm, în zona marginală. Acest rezultat contravine rezultatelor lui Coulter [9], care consideră că pe un astfel de oţel în mediu de HCl 15% fisurile apar numai cînd oţelul are o rezistenţă la rupere mai mare de 91—92 kgf/mm².

## Concluzii

Analiza metalografică a structurii fracturii oţelurilor de mare rezistenţă supuse la coroziune fisurantă sub tensiune în mediu de HCl au condus la următoarele concluzii:

— fracturarea oţelurilor carbon slab aliate în mediu de HCl 18 şi 28% este rezultatul coroziunii preferenţiale, cînd materialul metalic supus coroziunii fisurante sub tensiune nu mai suportă sarcina mecanică aplicată;

— fracturarea oţelurilor inoxidabile în mediul de HCl este rezultatul atît al coroziunii preferenţiale cît şi al fisurării intergranulare sub tensiune mecanică. De menţionat că pe oţelul 4571 în mediu de HCl 18% s-a obţinut şi o fisurare mixtă intergranulară + transgranulară;

— adîncimea atacului preferenţial al oţelurilor carbon slab aliate supuse coroziunii fisurante sub tensiune în mediu de HCl creşte cu mărirea tensiunii mecanice aplicate şi a concentraţiei acidului, în acord cu studiile efectuate şi prin alte metode de analiză a coroziunii fisurante sub tensiune mecanică.

**Bibliografie**


1. SCULLY, J. C., „The theory of stress corrosion cracking in alloys" NATO Scientific Affairs Division, Brussels, 1971, p. 128.
2. ARMIJO, J. S., Corrosion **24**, nr. 11, 1968, p. 319.
3. BROWN, B. F., Corrosion **15**, nr. 8, 1959, p. 399t.
4. SPEIDEL, M. O., Corrosion **32**, nr. 5, 1976, p. 187.
5. POPA, M. V., Rev. chim., **27**, 1976, nr. 7, p. 603.
6. POPA, M. V., Rev. chim., **29**, nr. 6, 1978, p. 569.
7. RADOVICI, O. şi POPA, M. V., Rev. chim., **26**, nr. 8, 1976, p. 672.
8. POPA, M. V., Rev. chim., 29, nr. 11, 1978, p. 1063.
9. COULTER, A. W. şi CLAIRBORNE, T. S., Materials protection 7, nr. 6, 1968, p. 23.

IANCU HÂNCU
MATEI MACOVEANU

# Floculanți obținuți din reziduuri

D.C. 628.543

**The possibility of making available the thick mud resulted from the treatment of Jassy residual waters, by economically obtaining some flocculants which are to increase the rate of the cleaning process of the residual waters, has been studied.**

Deoarece capacitatea de tratare a apelor reziduale nu poate fi mărită decît prin variația unor parametrii, ca, de exemplu, mărirea vitezei de decantare, ceea ce atrage după sine mărirea debitului de alimentare a decantoarelor, sau, de exemplu mărirea suprafeței de decantare etc., în acest studiu s-a căutat o soluție care să permită, cu cheltuieli minime, mărirea în mod considerabil a productivității stației de epurare.

În acest scop s-a încercat să se determine creșterea vitezei de decantare care se poate realiza prin folosirea de substanțe coagulante. Adăugarea de substanțe floculante duce, însă, la ridicarea cheltuielilor de exploatare a stației. Din această cauză, autorii și-au propus să obțină un coagulant ușor de preparat și care, pe lîngă o bună activitate, să fie ieftin, pentru a nu ridica costul pe unitatea de volum de apă prelucrată.

Stația de epurare a apelor reziduale — Iași prelucrează ape reziduale cu un conținut de peste 300 g/m$^3$ substanțe insolubile.

În urma studiilor preliminare întreprinse de autori acest nămol rezultat conține la 100 g substanță uscată o diversitate de săruri în cantități ce variază de la cîteva micrograme la cantități de ordinul gramelor.

## Determinarea principiilor active ale nămolului rezidual

Analiza prin spectroscopie de absorbție atomică a arătat că nămolul rezidual de la Stația de epurare a apelor reziduale — Iași conține o serie de combinații ale fierului, aluminiului și titanului, capabile de a fi transformate în principii active pentru procesul de tratare a apelor reziduale.

În acest scop, s-au efectuat extracții cu soluții de acid clorhidric și cu soluții de acid sulfuric, variindu-se concentrația acestora. S-a urmărit, de asemenea, influența temperaturii, a timpului de extracție și a raportului soluție acidă/nămol, asupra eficienței extracției.

În extractul lichid obținut, s-a determinat cantitatea de fier, aluminiu și titan, prin metoda complexonometrică [1].

Analiza în IR a extractelor cu acid clorhidric și sulfuric, după evaporare la sec pe baie de apă și uscare sub vacuum, a arătat prezența unor grupări —OH legate prin punți de hidrogen, a unor grupe $=\overset{+}{N}H\cdot X^-$ și $=\overset{+}{N}H_2\cdot X^-$, $\equiv C—OH$, S—S, precum și a unor compuși de tipul R—SH, R—$SO_3^-$, R—O—R$\equiv$, $C_6H_5$—O—P$\equiv$, $C_6H_5$—OH, R—O—R, R—$NH_2$.

Foarte probabil, o parte din radicalii R pot fi macroradicali. În literatura de specialitate [2], se menționează folosirea cu mult succes a unor polielectroliți ca agenți floculanți în tratarea apelor reziduale. Acești polielectroliți sînt în general compuși cu grupări de tipul celor existente în extractele obținute de autori.

Polielectroliții pot fi utilizați ca atare sau împreună cu sulfat de aluminiu, produse naturale (argile fosfatice) sau alte rețete [2].

Pentru întregirea studiului au fost supuse analizei termogravimetrice probe de nămol rezidual. Condițiile experimentale au fost: probă = 200 mg, $T$ = 1000°C, DTA = 1/5, DTG = 1/5, viteza de încălzire 10°C/min. S-a observat la temperatura de 260°C o pierdere de masă de 17,2%, care este cauzată de deshidratarea produselor argiloase. La temperatura de 760°C s-a înregistrat o altă pierdere de masă (4,7%), cauzată de un proces de decarbonatare. Conținutul de carbonați a fost estimat la 8%. Pierderea totală de masă a fost de 37%. După ardere, proba a prezentat o culoare roșie-cărămizie.

Studiul prin difracție cu raze X a permis identificarea următoarelor componente: cuarț = 10÷15%, ilit = 10 ÷ 15%, calcit = 10%.

## Stabilirea condițiilor de extracție

Pentru a se determina condițiile experimentale în care să se efectueze extracția cu soluții de acid clorhidric și, respectiv, acid sulfuric, s-a folosit o planificare factorială a experiențelor de tipul $2^4$ [3].

Factorii a căror influență a fost urmărită au fost:

— concentrația soluției de acid (HCl și, respectiv $H_2SO_4$): factorul A.

S-au încercat valorile: pentru HCl — $A_1$ = 10%g și $A_2$ = 20 %g pentru $H_2SO_4$ — $A_1$ = 30 %g și $A_2$ = 60 %g

**Tabelul 1**

CANTITĂȚILE DE SĂRURI DE Al, Fe, Ti EXTRASE CU SOLUȚII DE HCl (g Σ $R_2O_3$/100 g nămol)

| | $D_1$ | | | | $D_2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | | $C_2$ | | $C_1$ | | $C_2$ | |
| | $B_1$ | $B_2$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_1$ | $B_2$ |
| $A_1$ | 0,497 | 5,940 | 0,587 | 5,432 | 2,951 | 5,342 | 2,122 | 7,557 |
| $A_2$ | 5,896 | 8,560 | 5,706 | 8,720 | 1,954 | 8,782 | 8,561 | 11,240 |

**Tabelul 2**

CANTITĂȚILE DE SĂRURI DE Al, Fe, Ti EXTRASE CU SOLUȚII DE $H_2SO_4$, (g Σ $R_2O_3$/100 g nămol)

| | $D_1$ | | | | $D_2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_1$ | | $C_2$ | | $C_1$ | | $C_2$ | |
| | $B_1$ | $B_2$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_1$ | $B_2$ |
| $A_1$ | 3,128 | 5,064 | 4,888 | 4,850 | 2,691 | 4,112 | 2,070 | 6,240 |
| $A_2$ | 1,252 | 5,683 | 1,315 | 1,723 | 2,522 | 4,327 | 3,905 | 1,933 |

— raportul soluție de acid/nămol rezidual: factorul B.

S-au încercat valorile: $B_1$ = 100 ml/100 g și $B_2$ = = 200 ml/100 g

— timpul de extracție: factorul C.

S-a lucrat cu: $C_1$ = 30 min și $C_2$ = 75 min

— temperatura de extracție: factorul D.

S-a lucrat la: $D_1$ = 20°C și $D_2$ = 60°C.

Evaluarea influenței factorilor studiați a fost făcută față de valorile cantităților de oxizi de fier, aluminiu și titan extrase, exprimate în g Σ $R_2O_3$ la 100 g reziduu.

Datele experimentale obținute în anumite condiții de lucru sînt prezentate în tabelul 1 (pentru cazul cînd s-au folosit soluții de HCl) și în tabelul 2 (cînd s-au utilizat soluții de $H_2SO_4$).

Interpretarea rezultatelor a fost făcută cu ajutorul analizei dispersionale [3]. Din tabelele cu testul Fischer [3], se găsește pentru un prag de semnificație $\alpha = 0,05$ și grade de libertate $\nu_1 = 1$ și $\nu_2 = 5$, $F_\alpha = 6,61$. Dacă se compară valoarea $F$ tabelată cu cea calculată pentru datele experimentale se poate trage concluzia că, în cazul extracțiilor cu soluții de HCl, numai factorii *A* și *B* au influență semnificativă la trecerea de la un nivel la celălalt.

Ca urmare, condițiile recomandate pentru extracția cu soluții de HCl sînt următoarele:

— concentrația soluției de HCl folosită la extracție, 20 %g;

— raportul soluție HCl/nămol, 200 ml/100 g;

— timpul de extracție, 30 min;

— temperatura de extracție, 20°C.

În cazul experiențelor făcute cu soluții de $H_2SO_4$, dacă se aplică în condițiile menționate testul Fischer, se trage concluzia că nici un factor studiat nu influențează semnificativ extracția. În urma acestei interpretări, condițiile stabilite pentru extracție sînt:

— concentrația soluției de $H_2SO_4$ folosită la extracție, 30 %g;

— raportul soluție de $H_2SO_4$/nămol, 100 ml/100 g;

— timpul de extracție, 30 min;

— temperatura de extracție, 20°C.

**Tabelul 3**

ÎNCERCĂRI DE COAGULARE PENTRU O APĂ BRUTĂ CU TURBIDITATE DE 180° $SiO_2$

| Condiții de lucru | Proba nr. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| *p*H inițial apă brută | 7,4 | 7,4 | 7,4 | 7,4 |
| *p*H final apă tratată | 4,4 | 4,25 | 4,15 | 4,05 |
| Doză coagulant, ml/l (extract cu $H_2SO_4$ 30%g) | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 |
| Turbiditate apă tratată, °$SiO_2$ | 8 | 11 | 13 | 16 |

## Studiul vitezei de sedimentare

Încercările de coagulare au fost făcute cu extract obținut prin tratare cu soluție de HCl 20 %g și, respectiv, $H_2SO_4$ 30 %g, în condițiile menționate. În toate cazurile, timpul de agitare a fost de 5 min, iar timpul de decantare, de 15 min.

Dozele de coagulant folosite, precum și rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 3 și 4.

Din analiza datelor prezentate în tabelele 3 și 4, se poate observa că pentru o doză de coagulant de 0,4 pînă la 2 ml pentru 1 l apă brută, se obțin cele mai bune rezultate.

**Tabelul 4**

ÎNCERCĂRI DE COAGULARE PENTRU O APĂ BRUTĂ CU TURBIDITATE DE 150°SIO,

| Condiţii de lucru | Proba nr. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| *p*H iniţial apă brută | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 | 7,3 |
| *p*H final apă tratată | 6,5 | 5,0 | 4,0 | 4,4 | 6,8 | 6,8 | 6,6 | 6,5 |
| Doză coagulant, ml/l (extract cu HCl 20 %g) | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| Turbiditate apă tratată, $°SiO_2$ | 2 | 2 | 2 | 5 | 10 | 6 | 3 | 2 |

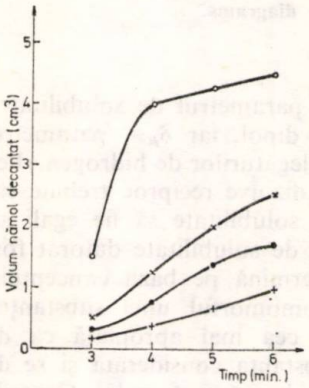



Fig. 1. Variaţia vitezei de coagulare în funcţie de doza de coagulant ($AS_{30}$) folosită:
O — doză : 2,0 ml $AS_{30}$/l apă brută; × — doză : 2,5 ml $AS_{30}$/l apă brută; ● — doză : 3,0 ml $AS_{30}$/l apă brută; + — probă-martor.

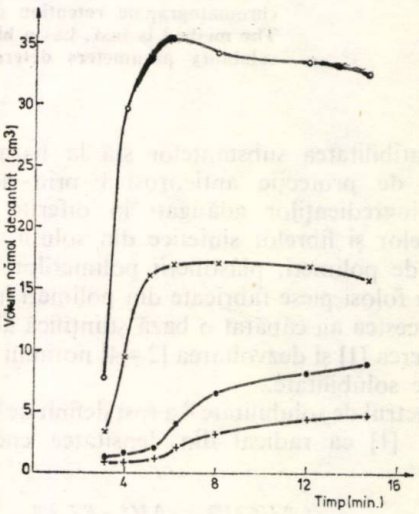



Fig. 2. Variaţia vitezei de coagulare în funcţie de doza de coagulant ($AC_{20}$) folosită:
O — doză : 0,4 ml $AC_{20}$/l apă brută; × — doză : 1,0 ml $AC_{20}$/l apă brută; ● — doză : 2,0 ml $AC_{20}$/l apă brută; + — probă-martor.

În figurile 1 şi 2 se poate urmări cum variază viteza de coagulare în funcţie de doza de coagulant folosită.

Prin urmare, consumul de coagulant necesar este redus, ceea ce este avantajos din punct de vedere economic. Deosebit este şi faptul că viteza de decantare este mult mărită faţă de cazul în care se folosesc alte tipuri de coagulanţi, fără a mai vorbi de viteza de decantare în cazul apelor reziduale netratate cu floculanţi.

Pentru a nu se ridica preţul de cost, există posibilitatea de a se utiliza la extracţie, în loc de acizi minerali puri, ape reziduale acide rezultate din procesele tehnologice ale unor întreprinderi.

Folosirea substanţelor coagulante extrase din nămol rezidual nu impune existenţa unui proces de filtrare.

Aşa cum arată B r e t s c h n e i d e r [4], prezenţa unor compuşi insolubili, alături de sulfatul de aluminiu, pe de o parte prezintă avantajul reducerii costului coagulantului, iar pe de altă parte, determină intensificarea procesului de sedimentare.

Aşadar, la tratarea apelor reziduale se poate folosi cu succes amestecul de nămol şi soluţie acidă cu acţiune coagulantă, ceea ce simplifică procesul tehnologic de obţinere a substanţelor floculante prin valorificarea nămolurilor reziduale.

## Concluzii

1. Au fost preparate două noi tipuri de floculanţi, $AS_{30}$ şi $AC_{20}$, folosind ca materie primă nămolurile rezultate de la Staţia de epurare a apelor reziduale-Iaşi.

2. Datorită prezenţei unor metale ale căror săruri au proprietăţi floculante (Fe, Al, Ti), precum şi unor produse organice cu comportare de polielectroliţi, rezultate în urma hidrolizei acide, coagulanţii obţinuţi măresc mult viteza de formare şi de depunere a flocoanelor în decantor, în comparaţie cu procedeele care folosesc tipurile cunoscute de coagulanţi.

3. Substanţele floculante preparate prin extracţia acidă a nămolurilor reziduale au un cost scăzut, iar procesul tehnologic de obţinere a lor este simplu.

4. Folosirea coagulanţilor $AS_{30}$ şi $AC_{20}$ asigură o creştere însemnată a productivităţii Staţiei de epurare a apelor reziduale-Iaşi.

**Bibliografie**


1. DEMETRESCU, A., TUTOVEANU, A. şi IONESCU, M., Analiza tehnică a minereurilor Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
2. GUTCHO, S., Waste treatment with polyelectrolytes and other flocculants, Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, S.U.A., 1977.
3. GLÜCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
4. CONSTANTINESCU, S., Buletin tehnic informativ I.C.A.B., nr. 3, 1964.


* * *

MINODORA LECA
MARIANA SURMEIAN
LIDIA GROSWALD-CREMER

# Determinarea homomorfilor substanţelor polare prin cromatografie gaz — lichid

D.C 543.544:66.062.2

**A new method to determine the homomorphous of the organic solvents using the chromatographic retention data on squalane as stationary phase was developed. The method is fast, has a high accuracy and allows the correction of the nonpolar solubility parameters determined from the homomorphism diagrams.**

Compatibilitatea substanţelor stă la baza întregii industrii de protecţie anticorosivă prin acoperire, alegerii ingredienţilor adăugaţi în diferite scopuri, filării firelor şi fibrelor sintetice din soluţii, obţinerii filmelor de polimeri, plastifierii polimerilor, posibilităţii de a folosi piese fabricate din polimeri în diferite medii. Acestea au căpătat o bază ştiinţifică abia după introducerea [1] şi dezvoltarea [2—4] noţiunii de parametru de solubilitate.

Parametrul de solubilitate $\delta$ a fost definit de H i l d e b r a n d [1] ca radical din densitatea energiei de coeziune:

$$\delta = \left(\frac{\Delta U^v}{V}\right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H^v - RT}{V}\right)^{1/2} \quad (1)$$

unde $\Delta U^v$ este energia internă de vaporizare, $V$ este volumul molar, $\Delta H^v$ — entalpia de vaporizare, $R$ — constanta gazelor şi $T$ — temperatura.

Substanţele cu parametri de solubilitate egali sau apropiaţi se dizolvă reciproc. Experimental s-a observat că unele substanţe, deşi au parametri de solubilitate apropiaţi, nu se dizolvă unele în altele. Această contradicţie aparentă a fost rezolvată parţial de B l a n k s şi P r a u s n i t z [5] care, ţinînd seama de natura forţelor de interacţiune intermoleculară, a împărţit energia de coeziune în două componente: energia datorată forţelor de dispersie, $\Delta U_d^v$, şi energia datorată forţelor polare, $\Delta U_a^v$. Deci:

$$\Delta U^v = \Delta U_d^v + \Delta U_a^v \quad (2)$$

şi parametrul de solubilitate global $\delta$ este legat de parametrii de solubilitate datoraţi forţelor de dispersie, $\delta_d$, şi polare, $\delta_a$, prin relaţia:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_a^2 \quad (3)$$

Rezolvarea completă a fost făcută de H a n s e n [3, 4], care a divizat energia de coeziune datorată forţelor polare în componenta datorată forţelor dipol — dipol (în care intră şi dipol — dipol indus), $\Delta U_p^v$, şi contribuţia datorată legăturilor de hidrogen, $\Delta U_h^v$. Parametrul de solubilitate global devine atunci:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4)$$

unde $\delta_p$ este parametrul de solubilitate datorat forţelor dipol — dipol, iar $\delta_h$ — parametrul de solubilitate datorat legăturilor de hidrogen. Pentru ca substanţele să se dizolve reciproc trebuie ca toţi cei trei parametri de solubilitate să fie egali sau apropiaţi.

Parametrul de solubilitate datorat forţelor de dispersie se determină pe baza conceptului de homomorf [6]. Homomorful unei substanţe polare este hidrocarbura cea mai apropiată ca dimensiune şi formă de substanţa considerată şi se determină din diagramele de homomorfism [3]. Contribuţia forţelor de dispersie la energia de coeziune totală se consideră egală cu a homomorfului, iar diferenţa se atribuie forţelor polare şi legăturilor de hidrogen. Ultimele două categorii de forţe intermoleculare nu pot fi diferenţiate experimental. Pentru a calcula parametrul de solubilitate datorat legăturilor de hidrogen, pe baza datelor obţinute prin spectroscopie în IR, H a n s e n [4] a propus următoarea relaţie:

$$\delta_h = \left(\frac{5000\, n}{V}\right)^{1/2} \quad (5)$$

unde 5 000 este energia de vaporizare, exprimată în calorii, datorită unui mol de grupe —OH prezentă în sub stanţă, $n$ — numărul de grupe —OH, iar $V$ — volumul molar al substanţei.

Valorile obţinute pentru $\delta_d$ pe baza conceptului de homomorf au fost corectate în unele cazuri, ca de exemplu pentru compuşii care conţin halogeni şi sulf, datorită diferenţei dintre dimensiunea atomului de carbon şi dimensiunile acestora.

Homomorful, aşa cum a fost definit anterior, asimilează o substanţă polară numai cu o hidrocarbură cu un număr întreg de atomi de carbon, conducînd la o valoare mai mare sau mai mică faţă de valoarea reală a $\delta_d$.

Dacă se foloseşte ca fază staţionară o substanţă nepolară, cromatografia gaz—lichid dă posibilitatea asimilării substanţei polare cu hidrocarbura cu număr fracţionar de atomi de carbon corespunzătoare, avînd aceeaşi formă, deci se poate determina cu exactitate homomorful său. Numărul de atomi de carbon corespunzător datelor de reţinere ale substanţei polare se numeşte număr aparent de atomi de carbon [7].

## Partea experimentală

*Prepararea coloanei.* Ca fază staționară s-a folosit squalanul, depus în concentrație de 20% pe chromosorb P 100—120 mesh, ambele de proveniență Carlo Erba, din soluție în hexan; solventul s-a îndepărtat sub amestecare manuală continuă. Coloana, cu lungimea de 1,5 m și diametrul exterior de 6 mm, s-a condiționat timp de 2 ore în gaz-purtător, la un debit de 5—20 ml/min și la temperaturi cuprinse între 60 și 95°C.

*Condiții de operare.* S-a utilizat un cromatograf Carlo Erba tip GT analitic și s-a lucrat în următoarele condiții:

— temperatura injectorului 190—220°C;
— temperatura detectorului 200—250°C;
— temperatura coloanei 84,5°C;
— debitul gazului-purtător 60 ml/min;
— cantitate injectată 0,2—2 μl,

folosind detectorul de conductibilitate termică cu hidrogen ca gaz-purtător. S-au injectat: hidrocarburi normale $C_5$—$C_9$, alcooli, derivați halogenați, aldehide, cetone, eter dietilic, nitrometan, amine primare și secundare, glicolclorhidrină împreună cu aer și s-au determinat timpii de reținere corectați. Folosind ca referință nepolară seria hidrocarburilor liniare, substanțele polare sau care formează legături de hidrogen injectate au fost tot liniare.

*Determinarea numerelor aparente de atomi de carbon.* Numerele aparente de atomi de carbon ale substanțelor injectate s-au determinat după metoda lui Huebner [7]: între logaritmii volumelor de reținere corectate, $V'_R$, sau ai timpilor de reținere corectați, $t'_R$, dacă s-a lucrat la același debit, și numărul de atomi de carbon, C, al seriei hidrocarburilor normale există o relație liniară (fig. 1); numărul aparent de atomi de carbon al unei substanțe polare se obține

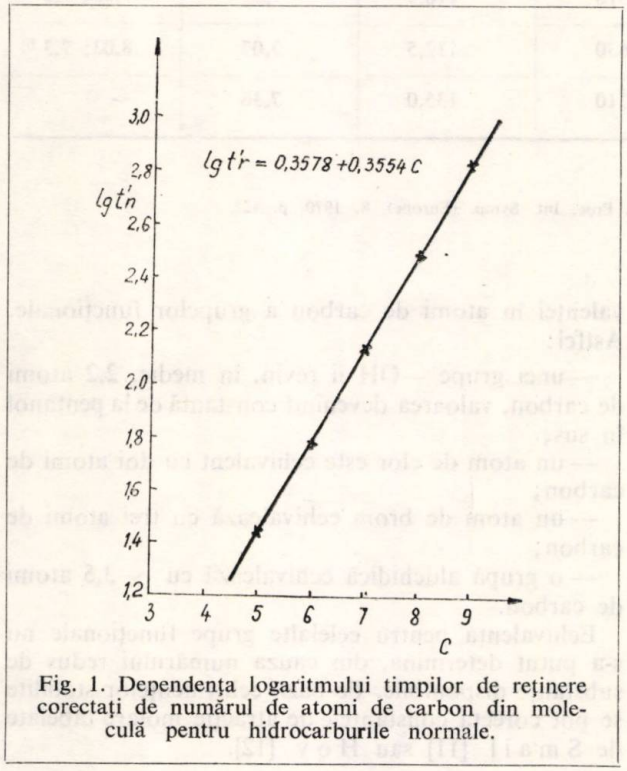



Fig. 1. Dependența logaritmului timpilor de reținere corectați de numărul de atomi de carbon din moleculă pentru hidrocarburile normale.

interpolînd pe graficul din figură datele sale de reținere. Valorile utilizate pentru timpii de reținere corectați reprezintă media a 3—6 determinări.

**Tabelul 1**

DATELE DE REȚINERE CROMATOGRAFICĂ, ENERGIILE INTERNE DE VAPORIZARE ȘI VOLUMELE MOLARE ALE HIDROCARBURILOR NORMALE $C_5$—$C_9$

| Hidrocarbura | $t'_R$, s. | lg $t'_R$ | $\Delta U^v_{25}$ °C, cal/mol | $V$, cm³ |
|---|---|---|---|---|
| $C_5H_{12}$ | 26,0 | 1,4416 | 5800 | 116,104 |
| $C_6H_{14}$ | 59,7 | 1,7745 | 6950 | 131,600 |
| $C_7H_{16}$ | 136,4 | 2,1329 | 8120 | 147,456 |
| $C_8H_{18}$ | 306,6 | 2,4861 | 9330 | 163,530 |
| $C_9H_{20}$ | 687,9 | 2,8373 | 10510 | 179,700 |

## Rezultate și discuții

Ca fază staționară nepolară pentru determinarea numerelor aparente de atomi de carbon ale substanțelor studiate s-a folosit squalanul, care este cel mai puțin selectiv pentru hidrocarburi [8]. Din datele de reținere ale hidrocarburilor normale $C_5$—$C_9$ la temperatura de lucru a coloanei de 84,5°C, prezentate în tabelul 1, s-a stabilit următoarea relație între lg $t'_R$ și C, utilizînd metoda celor mai mici pătrate:

$$\lg t'_R = -0,3578 + 0,3554\,C \qquad (6)$$

Între squalan și o substanță polară injectată se pot stabili numai interacțiuni prin forțe de dispersie. În consecință, din timpul de reținere corectat al unei substanțe polare liniare pe squalan, cu ajutorul relației (6), se poate determina hidrocarbura liniară corespunzătoare, adică homomorful său. Substanțele studiate sînt rezumate în tabelul 2.

Odată numărul aparent de atomi de carbon corespunzător substanței polare injectate cunoscut, determinarea parametrului său de solubilitate nepolar se face după cum urmează.

Din dependența energiei de vaporizare a hidrocarburilor normale la 25°C [9] de numărul de atomi de carbon din moleculă, arătată în figura 2, se determină energia de vaporizare a homomorfului. Datele din tabelul 1 dau următoarea relație, calculată prin metoda celor mai mici pătrate, între energia de vaporizare și numărul de atomi de carbon:

$$\Delta U^v_d = -118 + 1180\,C \qquad (7)$$

Volumul molar al homomorfului se determină din dependența volumului molar [10] al hidrocarburilor normale de numărul de atomi de carbon din moleculă, reprezentată în figura 3, pentru care datele tabelului 1 dau relația:

$$V = 36,31 + 15,91\,C \qquad (8)$$

Din energia de vaporizare și volumul molar al homomorfului se află densitatea energiei sale de coeziune:

$$\frac{\Delta U^v_d}{V} = \frac{-118 + 1180\,C}{36,31 + 15,91\,C} \qquad (9)$$

și, cu relația (1), se determină parametrul de solubilitate nepolar al substanței considerate cu o precizie de 0,01 $(cal/cm^3)^{1/2}$. În tabelul 2 se dau rezultatele

**Tabelul 2**

TIMPII DE REȚINERE CORECTAȚI, NUMERELE APARENTE DE ATOMI DE CARBON, ENERGIILE DE COEZIUNE DATORATE FORȚELOR DE DISPERSIE, VOLUMELE MOLARE ȘI PARAMETRII DE SOLUBILITATE NEPOLARI AI SUBSTANȚELOR STUDIATE

| Substanța | $t'_R$, s | C | $\Delta U_d^v$, cal/mol | $V$, cm³ | $\delta_{obț.}$ | $\delta_{lit.}$ [a] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Alcooli* | | | | | | |
| $CH_3OH$ | 7,8 | 3,51 | 4030 | 91,1 | 6,65 | 7,42 |
| $C_2H_5OH$ | 14,6 | 4,23 | 4890 | 102,5 | 6,90 | 7,73; 6,8 [b] |
| $n$-$C_3H_7OH$ | 33,6 | 5,30 | 6150 | 119,4 | 7,18 | 7,75 |
| $n$-$C_4H_9OH$ | 76,9 | 6,31 | 7350 | 135,4 | 7,36 | 7,81 |
| $n$-$C_5H_{11}OH$ | 183,8 | 7,38 | 8620 | 152,4 | 7,52 | 7,81 |
| $n$-$C_6H_{13}OH$ | 362,0 | 8,20 | 9590 | 165,4 | 7,61 | 7,75 |
| $n$-$C_7H_{15}OH$ | 802,1 | 9,18 | 10750 | 180,9 | 7,71 | 7,70 |
| $n$-$C_8H_{17}OH$ | 1838,8 | 10,19 | 11950 | 196,9 | 7,79 | 7,88 |
| *Derivați halogenați* | | | | | | |
| $n$-$C_3H_7Cl$ | 32,3 | 5,25 | 6100 | 118,6 | 7,17 | 7,75; 7,3 [b] |
| $CH_2Cl_2$ | 24,4 | 4,91 | 5690 | 113,2 | 7,09 | 8,52 |
| $C_2H_4Cl_2$ | 68,0 | 6,16 | 7170 | 133,1 | 7,34 | 8,50 |
| $C_2H_5Br$ | 25,6 | 4,97 | 5760 | 114,2 | 7,10 | — |
| $C_2H_4Br_2$ | 286,2 | 7,92 | 9260 | 161,0 | 7,58 | 8,10 |
| $CH_2I_2$ | 720,0 | 9,04 | 10590 | 178,7 | 7,70 | — |
| *Aldehide* | | | | | | |
| $CH_2O$ | 9,5 | 3,76 | 4330 | 95,0 | 6,75 | — |
| $CH_3CHO$ | 18,5 | 4,56 | 5280 | 107,7 | 7,00 | — |
| $C_2H_5CHO$ | 37,5 | 5,43 | 5310 | 121,5 | 7,20 | — |
| $C_6H_{13}CHO$ | 485,1 | 8,56 | 10020 | 171,1 | 7,65 | — |
| *Cetone* | | | | | | |
| $CH_3-CO-CH_3$ | 15,8 | 4,38 | 5060 | 104,8 | 6,95 | 7,58 |
| $CH_3-CO-C_2H_5$ | 38,5 | 5,47 | 6360 | 122,1 | 7,21 | 7,77 |
| *Amine* | | | | | | |
| $C_4H_9NH_2$ | 102,2 | 6,66 | 7760 | 141,0 | 7,42 | — |
| $C_2H_4(NH_2)_2$ | 107,2 | 6,72 | 7840 | 141,9 | 7,43 | 7,30 |
| $CH_3-NH-CH_3$ | 20,0 | 4,67 | 5410 | 109,4 | 7,03 | — |
| $C_2H_5-NH-C_2H_5$ | 31,8 | 5,23 | 6070 | 118,3 | 7,16 | — |
| $C_2H_5-O-C_2H_5$ | 21,2 | 4,76 | 5510 | 110,9 | 7,05 | 7,05; 7,3 [b] |
| $CH_3NO_2$ | 21,6 | 4,86 | 5630 | 112,5 | 7,07 | 8,03: 7,3 [b] |
| $HO-C_2H_4-Cl$ | 75,0 | 6,28 | 7310 | 135,0 | 7,36 | — |

a) HANSEN, C. M. J., Paint Technol., **39**, 1967, p. 104.

b) KELLER, R. Y., KARGER, B. L. și SNYDER, L. R., Gas Chromatogr., Proc. Int. Symp. (Europe), **8**, 1970, p. 125.

obținute, comparativ cu cele din literatură acolo unde aceste date există. După cum se vede din acest tabel, valorile sînt identice numai în puține cazuri. Determinarea homomorfului din diagramele de homomorfism [3] supraevaluează, de obicei, valoarea parametrului de solubilitate nepolar.

Avantajul metodei propuse constă în faptul că homomorful unei substanțe polare se poate determina rapid și foarte corect, fiind mult mai apropiat de dimensiunea reală a moleculei, cu condiția ca aceasta să fie volatilă. Corecțiile pentru diferențele de dimensiune ale atomilor nu mai sînt necesare, numărul aparent de atomi de carbon corespunzător substanței injectate determinîndu-se direct. Mai mult, analiza numerelor de atomi de carbon în cadrul diferitelor clase de compuși studiați permite determinarea echivalenței în atomi de carbon a grupelor funcționale. Astfel:

— unei grupe —OH îi revin, în medie, 2,2 atomi de carbon, valoarea devenind constantă de la pentanol în sus;

— un atom de clor este echivalent cu doi atomi de carbon;

— un atom de brom echivalează cu trei atomi de carbon;

— o grupă aldehidică echivalează cu ~ 3,5 atomi de carbon.

Echivalența pentru celelalte grupe funcționale nu s-a putut determina, din cauza numărului redus de substanțe disponibile. Pe baza echivalențelor stabilite se pot corecta constantele de atracție molare tabelate de S m a l l [11] sau H o y [12].

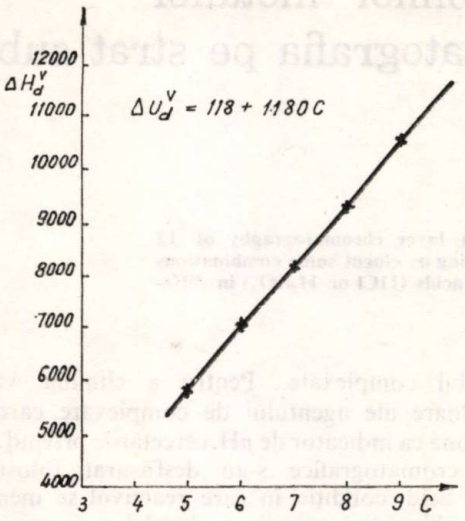



Fig. 2. Dependența energiei interne de vaporizare de numărul de atomi de carbon pentru hidrocarburile normale.

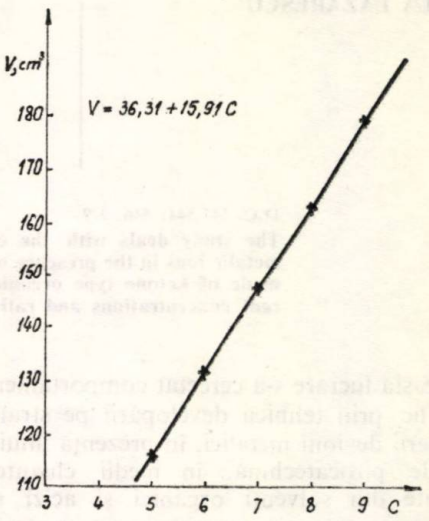



Fig. 3. Dependența volumului molar de numărul de atomi de carbon din moleculă pentru hidrocarburile normale.

Valabilitatea rezultatelor obținute a putut fi verificată pe o substanță cu funcțiuni mixte — etilenclorhidrina — trecută la sfîrșitul tabelului 2. Numărul său aparent de atomi de carbon este 6,28. Dintre aceștia, 4,28 revin grupelor funcționale, adică 2,2 pentru grupa —OH și 2 pentru —Cl.

## Concluzii

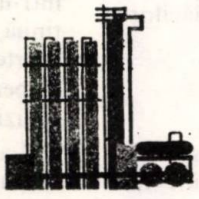
S-a pus la punct o metodă rapidă de determinare a parametrului de solubilitate nepolar — homomorfului — al solvenților organici.

Pe lîngă rapiditate, metoda se caracterizează printr-o precizie foarte ridicată, permițînd corectarea parametrilor de solubilitate nepolari determinați din diagramele de homomorfism. Totodată, se elimină corecțiile pentru diferențele de dimensiune ale unor atomi și dimensiunea atomilor de carbon.

Pe baza numerelor de atomi de carbon corespunzătoare diferitelor grupe funcționale se pot corecta constantele de atracție molare date de Small sau Hoy.

**Bibliografie**


1. HILDEBRAND, J. H. și SCOTT, R. L., The Solubility of Non-Electrolytes, 3rd ed., Dover, New York, 1949.
2. CROWLEY, J. D., TEAGUE, G. S., jr. și LOVE, J. W., J. Paint Technol., **38**, 1966, p. 269.
3. HANSEN, C. M., J. Paint Technol., **39**, 1967, p. 104 și 505.
4. HANSEN, C. M. și SKAARUP, K., J. Paint Technol., **39**, 1967, p. 511.
5. BLANKS, R. F. și PRAUSNITZ, J. M., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **3**, 1964, p. 1.
6. BONDI, A. și SIMKIN, D. J., A.I.Ch.E.J., **3**, 1957, p. 473.
7. HUEBNER, V. R., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 488.
8. TENNEY, H. M., Anal. Chem., **30**, 1958, p. 2.
9. COX, J. D. și PILCHER, G., Thermochemistry of Organic and Organometalic Compounds, Academic Press, London, 1970.
10. COEHNEN, D. M. și SMOLDERS, C. A., J. Appl. Polymer Sci., **19**, 1975, p. 1 163.
11. SMALL, P. A., J. Appl. Chem., **3**, 1953, p. 71.
12. HOY, K. L., J. Paint Technol., **42**, 1970, p. 76.

ELENA JERCAN
GABRIELA LĂZĂRESCU

# Analiza ionilor metalici prin cromatografia pe strat subțire

D.C. 543.544: 546. 3/9

**The study deals with the electromigration by thin layer chromatography of 12 metalic ions in the presence of pirocatechin violet, using as eluent some combinations made of ketone type organic solvents and mineral acids (HCl or $H_2SO_4$) in different concentrations and ratios.**

În această lucrare s-a cercetat comportamentul cromatografic prin tehnica developării pe strat subțire a unei serii de ioni metalici, în prezența unui reactiv-violet de pirocatechină, în medii eluante mixte, constituite din solvenți organici și acizi minerali. Pentru separarea prin cromatografia pe strat subțire a amestecurilor de acest tip, literatura de specialitate menționează lucrările [1—8].

## Partea experimentală

S-a lucrat cu soluțiile următorilor ioni metalici: cloruri de Sn(II), Sn(IV), Co(II), Cd(II), Fe(III), Al(III), Ni(II); azotați de Pb(II), Cu(II), Zn(II); arseniat de sodiu, tartrat de stibiu și potasiu. Toate soluțiile s-au preparat în concentrații de $10^{-2}$ M. Probele conținînd ionii menționați au fost tratate cu violet de pirocatechină înainte de a fi spotulate pe placa cromatografică. S-au folosit soluții de violet de pirocatechină de concentrația 0,1 % în HCl 1M.

Ca eluenți s-au utilizat următorii solvenți organici: acetonă, metiletilcetonă (MEC), ciclohexanonă și metilizopropilcetonă (MIPC). Developarea s-a realizat atît cu solvenți organici individuali cît și cu amestecul acestora în prezența acizilor minerali: HCl și $H_2SO_4$ de diferite concentrații și în diferite proporții față de componentul organic.

Plăcile cromatografice au fost preparate utilizînd ca strat subțire celuloză fibroasă MN 300 și celuloză microcristalină, ambele, produse speciale pentru cromatografia pe strat subțire. Plăcile de sticlă au avut dimensiuni de $10\times20$ cm, iar pentru încercări preliminare au fost folosite microplăci de dimensiuni $5\times10$ cm.

Probe de 10 ml din soluțiile ionilor minerali au fost tratate cu exces de reactiv violet de pirocatechină. Din aceste soluții puternic colorate s-au aplicat spoturi pe placa cromatografică la intervale de 1,5 cm. După uscarea spoturilor, placa a fost introdusă în camera de developare, precondiționată cu eluenții menționați, și lăsată la eluare un interval de timp corespunzător migrării pe lungimea de 10 cm. Nu a fost necesară operația de revelare, deoarece compușii studiați sînt puternic și diferit colorați (galben, portocaliu, maro, albastru și violet). După uscarea plăcilor s-au executat măsurătorile de $R_F$.

## Rezultate și discuții

Studiul preliminar a condus la concluzia că migrarea elementelor se realizează bine dacă acestea sînt în prealabil complexate. Pentru a elimina variațiile de culoare ale agentului de complexare, care poate funcționa ca indicator de *p*H, cercetările privind mobilitățile cromatografice s-au desfășurat folosind un mediu acid, condiție în care reactivul se menține în forma chinoidică proprie moleculelor organice de tip fuxonic.

În urma studiului preliminar s-au selecționat condițiile de migrare ale complecșilor metalici. Astfel, s-au folosit pentru eluare medii ce conțin pe lîngă componentul organic de tip cetonic și un acid mineral (HCl sau $H_2SO_4$) introdus în diferite concentrații și proporții față de solventul organic.

În mediu de $H_2SO_4$ de concentrațiile: 0; 0,5; 0,75 și 1 M s-au urmărit mobilitățile cromatografice în următorii solvenți organici: acetona, metiletilcetona și metilizopropilcetona. Spectrele $R_F$ sînt redate în figura 1.

În prezență de HCl de concentrații: 0; 1,0; 3,0 și 6,0 M s-a urmărit variația valorilor $R_F$ pentru doi solvenți organici și anume metiletilcetona și ciclohexanona în proporție de 90:10v/v. Spectrele $R_F$, în cazul acesta, sînt redate în figura 2.

Din datele experimentale înregistrate pe graficele 1 și 2 se poate observa variația mobilității metal-complecșilor în funcție de natura acidului mineral, concentrația acestuia, precum și de tipul solventului organic utilizat. Pentru sistemul $H_2SO_4$—solvent organic s-au constatat diferențe mai mari între valorile $R_F$ cînd solventul organic era constituit din metiletilcetona sau acetonă. În figurile 3 și 4 sînt reprezentate variațiile valorilor $R_F$ pentru medii de $H_2SO_4$ de diferite concentrații și acetonă, respectiv MEC.

Studiul efectuat asupra valorilor datelor experimentale a condus la concluzia că sistemul cel mai indicat pentru realizarea unor migrări diferențiate este constituit din metiletilcetonă sau acetonă și $H_2SO_4$. În aceste sisteme migrarea are loc rapid, zonele elementelor complexate se deplasează în mod compact, fără cozi și net vizibile. Viteza de deplasare este foarte mare, constatîndu-se că în sistemele menționate migrarea pe o distanță de 7—8 cm se realizează într-un interval de 3—4 minute. Dacă eluția se continuă după acest interval de timp, migrarea are loc foarte lent, după cum arată figura 5, zonele fiind dispersate în urma intensificării fenomenului de difuziune.

S-a observat că valorile $R_F$ cresc odată cu concentrația spotului aplicat pe placă. Această constatare a

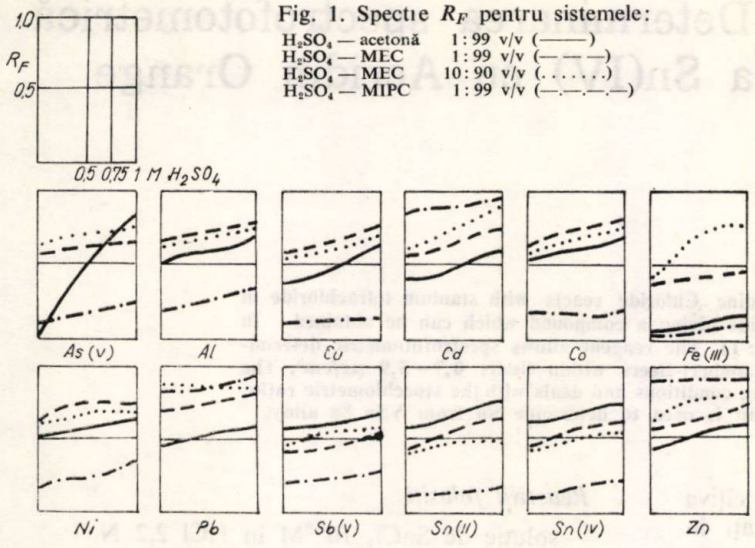



Fig. 1. Spectre $R_F$ pentru sistemele:
$H_2SO_4$ — acetonă 1 : 99 v/v (———)
$H_2SO_4$ — MEC 1 : 99 v/v (— — —)
$H_2SO_4$ — MEC 10 : 90 v/v (. . . . . .)
$H_2SO_4$ — MIPC 1 : 99 v/v (—.—.—.—)

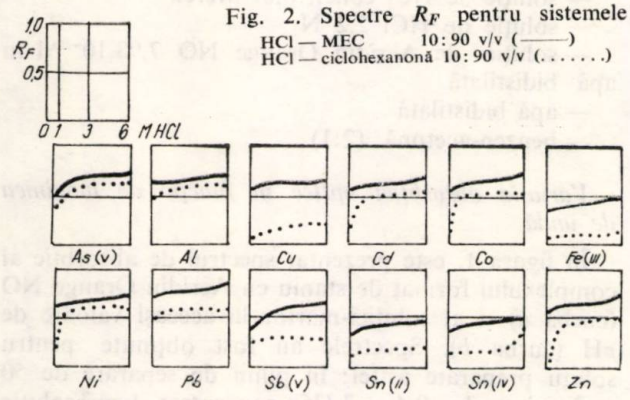



Fig. 2. Spectre $R_F$ pentru sistemele:
HCl — MEC 10 : 90 v/v (———)
HCl — ciclohexanonă 10 : 90 v/v (. . . . . .)

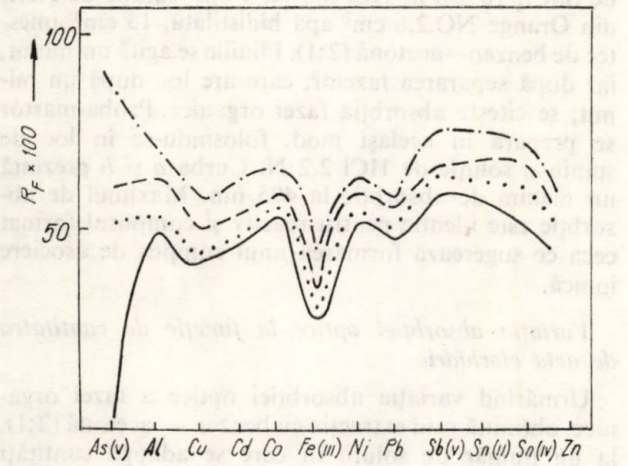



Fig. 3. Variația valorilor $R_F$ pentru sistemul $H_2SO_4$ — acetonă 1 : 99 v/v:
acetonă (———)
acetonă — $H_2SO_4$ 0,5 M (. . . . . .)
acetonă — $H_2SO_4$ 0,75 M (— — — —)
acetonă — $H_2SO_4$ 1 M (—.—.—.—.)

sugerat posibilitatea dozării semicantitative a elementelor studiate prin comparare cu probe de concentrații cunoscute ale acestora, aplicate concomitent pe placă.

În concluzie, în această lucrare s-a elaborat un studiu de migrare prin cromatografie pe strat subțire a unui număr de 12 ioni metalici, în prezență de violet de pirocatechină, folosind ca eluenți amestecuri constituite din solvenți organici de tip cetonic și acizi minerali (HCl sau $H_2SO_4$), de diferite concentrații și proporții. Rezultatele au permis selecționarea unor sisteme de eluție care să permită separarea selectivă (de ex. MEC—$H_2SO_4$ 1M, 99:1 v/v).

Separarea se realizează foarte rapid fiind posibilă și o evaluare semicantitativă.

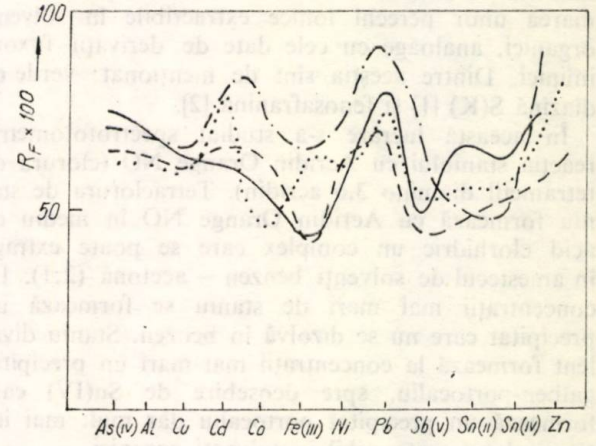



Fig. 4. Variația valorilor $R_F$ pentru sistemul $H_2SO_4$—MEC:
MEC — $H_2SO_4$ 1 M 99 : 1 v/v (———)
MEC — $H_2SO_4$ 1 M 90 : 10 v/v (—.—.—.)
MEC — $H_2SO_4$ 0,5 M 99 : 1 v/v (— — —)
MEC — $H_2SO_4$ 0,5 M 90 : 10 v/v (. . . . . .)

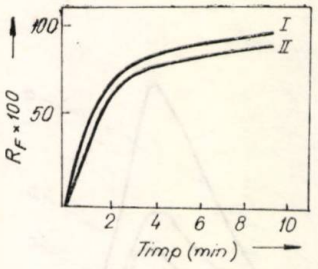



Fig. 5. Variația valorilor $R_F$ în funcție de timp:
I — acetonă — $H_2SO_4$ 1 M 99 : 1 v/v
II — MEC — $H_2SO_4$ 1 M 99 : 1 v/v


**Bibliografie**

1. FRASCHE, R. și DODANE, A., Chromatographia, **6**, nr. 10, 1973, p. 433.
2. BAFFI, F., DODANE, A. și FRASCHE, F., Chromatographia, **9**, nr. 4, 1976, p. 157.
3. HRANISOVLJEVIC-JAKOVLJEVIC, M. și PEJKOVIC, I., Mikrochim. Acta, 5—6, 1965, p. 936.
4. OGUMA, K. și KURODA, R., J. Chromatog., **52**, nr. 2, 1970, p. 339.
5. OGUMA, K., KURODA, R., J. Chromatog., **61**, nr. 1—2, 1971, p. 307.
6. KAUSCHIK, N. K., JOHRE, N. K., Chromatographia, **9**, nr. 5, 1976. p. 233.
7. GAGHIARDI, F., DURST, A., Monatsh. Chem., **102**, 1971, p. 1—332,
8. KURODA, R., YOSHIKUMI, N., KAWABUCHI, K., J. Chromatog., **47**, nr. 3, 1970, p. 453.


* * *

GRIGORE POPA
RODICA NUȚESCU

# Determinarea spectrofotometrică a Sn(IV) cu Acridin Orange

D.C. 543.42.062:546.814

**Tetramethyl diamino-3,6 Acridine Chloride reacts with stanium tetrachloride in the presence of hidrcgen chloride giving a compound which can be obtained in mixture of benzene-acetone (2:1). The reagent allows spectrofotometric determination of Sn(IV) observing Lambert-Beers within limits 0,7—5,9 μg/cm³. The paper reveals optimum working conditions and deals with the stoechiometric ratio, which is Sn: R = 1:2. Reagent is used to determine Sn from YSn 88 alloy.**

În chimia analitică a staniului, se cunosc cîțiva compuși cu heterocicli cu azot, care au fixați în moleculă funcțiuni cu caracter bazic și care permit, datorită volumului mare al moleculei organice, formarea unor perechi ionice extractibile în solvenți organici, analoage cu cele date de derivații fuxoniminici. Dintre aceștia sînt de menționat: verde de diazină S(K) [1] și fenosafranina [2].

În această lucrare s-a studiat spectrofotometric reacția staniului cu Acridin Orange NO (clorura de tetrametil diamino 3,6 acridin). Tetraclorura de staniu formează cu Acridin Orange NO în mediu de acid clorhidric un complex care se poate extrage în amestecul de solvenți benzen — acetonă (2:1). La concentrații mai mari de staniu se formează un precipitat care nu se dizolvă în benzen. Staniu divalent formează la concentrații mai mari un precipitat galben-portocaliu, spre deosebire de Sn(IV) care formează un precipitat portocaliu dar mult mai intens colorat, extractibil în solvenți organici.

## Partea experimentală

*Aparatura*

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Spekol Carl Zeiss-Jena.

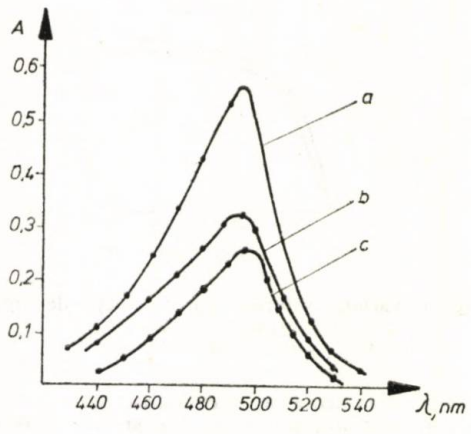



Fig. 1. Variația absorbției optice în funcție de lungimea de undă:

*1* — curba *a*, reprezintă spectrul de absorbție al complexului format de staniu (IV) $10^{-3}$ M cu Acridin Orange $7{,}98.10^{-3}$ M; *2* — curba *b*, reprezintă spectrul de absorbție a unei soluții $7{,}98.10^{-3}$ M de Acridin Orange.

*Reactivii folosiți*

— soluție de $SnCl_4$ $10^{-3}$M în HCl 2,2 N
— soluție de HCl conc., p.a. Merck
— soluție de HCl 2,2 N
— soluție de Acridin Orange NO $7{,}98.10^{-3}$M în apă bidistilată
— apă bidistilată
— benzen-acetonă (2:1)

*Variația absorbției optice în funcție de lungimea de undă*

În figura 1, este prezentat spectrul de absorbție al complexului format de staniu cu Acridin Orange NO (curba *a*) și al soluției-martor la aceeași valoare de *p*H (curba *b*). Spectrele au fost obținute pentru soluții preparate astfel: în pîlnii de separare de 50 cm³ se introduc 0,4 cm³ HCl concentrat, 1 cm³ soluție de $SnCl_4$ $10^{-3}$M în HCl 2,2 N, 1 cm³ soluție de Acridin Orange NO,2,6 cm³ apă bidistilată, 15 cm³ amestec de benzen—acetonă (2:1). Pîlniile se agită un minut, iar după separarea fazelor, care are loc după un minut, se citește absorbția fazei organice. Proba-martor se prepară în același mod, folosindu-se în loc de staniu o soluție de HCl 2,2 N. Curba *a* și *b* prezintă un maxim de absorbție la 495 nm. Maximul de absorbție este identic pentru reactiv și compusul format ceea ce sugerează formarea unui compus de asociere ionică.

*Variația absorbției optice în funcție de cantitatea de acid clorhidric*

Urmărind variația absorbției optice a fazei organice, obținută prin extracția cu benzen — acetonă (2:1), la un număr de soluții în care se adaugă cantități crescînde de acid clorhidric, se obține graficul din figura 2. Cele mai bune valori ale absorbției optice se obțin la acidități cuprinse între 1,4—1,6 N, după care absorbția scade, dar mai puțin accentuat decît pînă la acidități de 1,4 N. Citirile au fost făcute la 495 nm, față de proba-martor.

*Influența concentrației de reactiv asupra absorbției optice*

În pîlnii de separare de 50 cm³, se adaugă cantități variabile de reactiv peste aceeași cantitate de staniu. Din figura 3 se observă că absorbția optică a extraselor organice crește proporțional cu cantitatea de

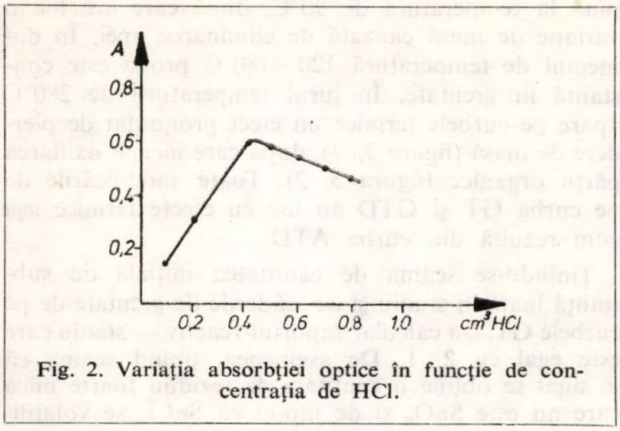



Fig. 2. Variația absorbției optice în funcție de concentrația de HCl.

reactiv adăugată pînă la o concentrație de reactiv de 2,39.10$^{-3}$M, după care rămîne practic constantă.

*Influența cantității de staniu asupra absorbției optice*

Se observă că absorbția optică crește direct proporțional cu cantitatea de staniu adăugată, respectîndu-se legea Lambert-Beer între 0,7—5,9μg $Sn^{+4}$/cm$^3$. Graficul a fost obținut în modul următor: în pîlnii de separare de 50 cm$^3$ se adaugă 0,4 cm$^3$ HCl concentrat, 0,1—1 cm$^3$ soluție $SnCl_4$ 10$^{-3}$M în HCl 2,2N, 1,5 cm$^3$ soluție de Acridin Orange NO 7,9.10$^{-2}$M, 2,1 cm$^3$ apă bidistilată, 15 cm$^3$ benzen-acetonă (2:1).
Se agită pîlniile și se citește absorbția optică a fazei organice.

*Interferențe*

Determinarea Sn(IV) a fost studiată în prezența unor elemente cum sînt: $Fe^{+3}$, $Al^{+3}$, $Cu^{+2}$, $Sb^{+3}$, $Sb^{+5}$, $Cd^{+2}$, $C_2O_4^{-2}$, $Na^+$, $K^+$. S-a constatat astfel că $Na^+$, $K^+$, $C_2O_4^{-2}$, $Al^{+3}$, $Cu^{+2}$, nu influențează determinările. $Fe^{+3}$ interferă atunci cînd raportul este mai mare decît Sn:Fe = 1:1. Cantități mai mici de fier nu produc interferențe. Studiindu-se influența ionului citrat se observă că se produce o creștere a absorbției optice, cantitatea de citrat neinfluențînd determinările. Se menționează că s-a lucrat cu o concentrație de citrat de Na de 10$^{-3}$M. Stibiul produce interferențe puternice datorită faptului că formează o sare complexă asemănătoare cu cea formată de Sn(IV), care absoarbe la aceeași lungime de undă.

*Determinarea raportului de combinare*

Pentru determinarea raportului de combinare prin metoda Job [3] s-au folosit următoarele serii de soluții izomolare:
— soluție $SnCl_4$ și reactiv 4.10$^{-2}$M;
— soluție $SnCl_4$ și reactiv 2.10$^{-2}$M;
— soluție $SnCl_4$ și reactiv 10$^{-2}$M.
Maximul de absorbție al seriilor de soluții izomolare este la un raport al concentrației Sn(IV): reactiv de 1:2, ceea ce duce la concluzia că se formează un compus cu raportul de combinare Sn(IV):R de 1:2, așa cum se vede din figura 4.

*Determinarea constantei de instabilitate*

Ținînd seama de condițiile optime în care are loc formarea complexului pentru determinarea constantei de instabilitate s-au folosit trei perechi de soluții neizomolare. Din maximele valorilor corespunzătoare absorbțiilor optice s-a determinat constanta de instabilitate. În tabelul 1 se arată valorile obținute pentru constanta de instabilitate.
S-a lucrat la o concentrație de 10$^{-3}$M Sn(IV). $x_{max}$ corespunde raportului $\frac{R}{Sn^{+4}}$ pentru care s-a obținut absorbția maximă pe curba Job.

*Studiul termogravimetric al complexului*

La concentrații mai mari, staniul formează în soluții de acid clorhidric cu Acridin Orange un compus greu solubil care s-a studiat termogravimetric. Compusul s-a obținut prin tratarea soluției de $SnCl_4$ ($p$H = 0,5—1) cu Acridin Orange. Precipitatul s-a separat prin filtrare pe un creuzet cu masă filtrantă, G—3, s-a spălat cu apă acidulată și s-a uscat la temperatura camerei.

Studiile derivatografice s-au realizat pe un derivatograf tip MOM-Ungaria pînă la temperatura de 1 000°C.

Creșterea temperaturii în cuptor la toate determinările a fost de 10°C/min.

Din analiza curbelor gravimetriei termice (GT) și ale gravimetriei termice diferențiale (GTD) se constată că greutatea compusului rămîne constantă

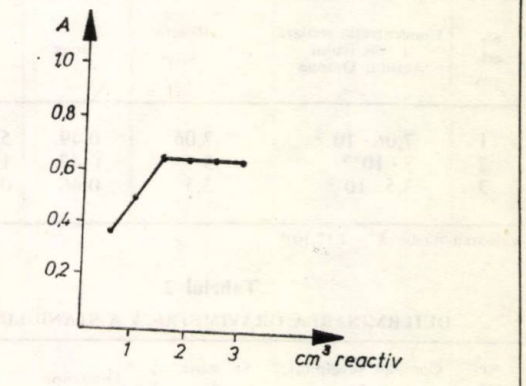



Fig. 3. Variația absorbției optice a complexului cu concentrația reactivului.

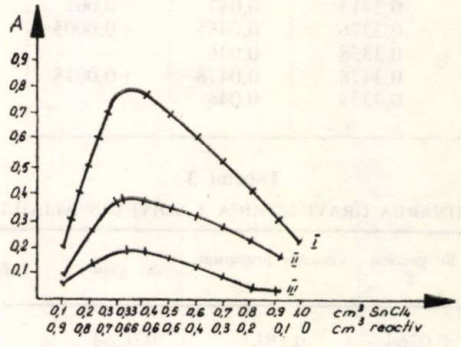



Fig. 4. Determinarea raportului de combinare:
*1* — curba I — variația absorbției optice în sistemul: $SnCl_4$ și Acridin Orange 4.10$^{-2}$ M; *2* — curba II — variația absorbției optice în sistemul: $SnCl_4$ și Acridin Orange 2.10$^{-2}$ M; *3* — curba III — variația absorbției optice în sistemul: $SnCl_4$ și Acridin Orange 10$^{-2}$M.

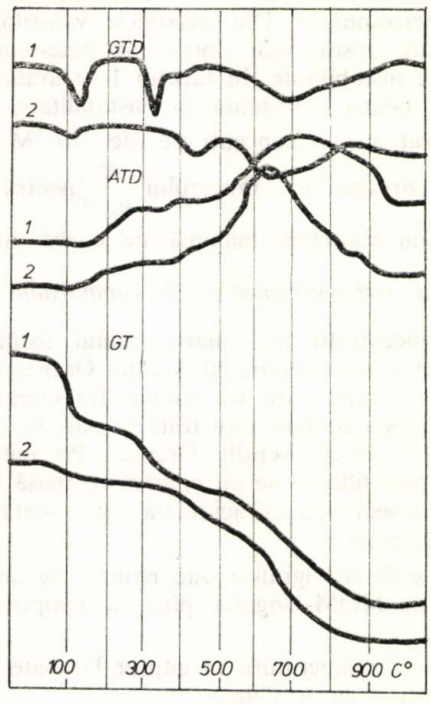



Fig. 5. *1* — derivatograma complexului : *2* — derivatograma reactivului.

**Tabelul 1**

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE, *K*

| Nr. crt. | Concentrația molară a reactivului Acridin Orange | $p = \frac{\text{Reactiv}}{Sn^{+4}}$ | $x_{max}$ | *K* |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $7{,}06 \cdot 10^{-3}$ | 7,06 | 0,49 | $5{,}26 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | $5 \cdot 10^{-3}$ | 5 | 0,47 | $1{,}13 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 3,5 | 0,46 | $0{,}13 \cdot 10^{-6}$ |

Valoarea medie $K = 2{,}17.10^{-6}$

**Tabelul 2**

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A STANIULUI

| Nr. crt. | Complex precipitat, g | Sn găsit, g | Diferența | Eroare |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,3359 | 0,046 | — | — |
| 2 | 0,3413 | 0,047 | +0,001 | 2,1 |
| 3 | 0,3376 | 0,0465 | +0,0005 | 0,1 |
| 4 | 0,3358 | 0,046 | — | — |
| 5 | 0,3478 | 0,0478 | +0,0018 | 3,9 |
| 6 | 0,3359 | 0,046 | — | — |

**Tabelul 3**

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A Sn(IV) DIN ALIAJUL YSn 88

| Nr. crt. | Sn prezent g | Compus precipitat, g | Sn găsit | Diferența, |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0264 | 0,1917 | 0,0264 | — |
| 2 | 0,0264 | 0,1946 | 0,0268 | +0,0004 |
| 3 | 0,0264 | 0,1924 | 0,0265 | +0,0001 |
| 4 | 0,0264 | 0,1916 | 0,0264 | — |
| 5 | 0,0264 | 0,1924 | 0,0265 | +0,0001 |

pînă la temperatura de 90°C, după care are loc o variație de masă cauzată de eliminarea apei. În domeniul de temperatură 120—180°C proba este constantă în greutate. În jurul temperaturii de 280°C apare pe curbele termice un efect pronunțat de pierdere de masă (figura 5, *1*), după care începe oxidarea părții organice (figura 5, *2*). Toate modificările de pe curba GT și GTD au loc cu efecte termice așa cum rezultă din curba ATD.

Ținîndu-se seama de cantitatea inițială de substanță luată în studiu și de scăderile de greutate de pe curbele GT, s-a calculat raportul reactiv — staniu care este egal cu 2 : 1. De asemenea, ținînd seama că în final se obține o cantitate de reziduu foarte mică care nu este $SnO_2$ și de faptul că $SnCl_4$ se volatilizează ușor, se presupune că scăderea de greutate care are loc între 280—350°C și care apare numai pe derivatogramele compusului se datorește volatilizării staniului sub formă de cloruri.

Din raportul de combinare găsit și din condițiile de precipitare în mediu puternic clorhidric se consideră că, compusul format este de tipul $[B^+]_2[SnCl_6^{-2}]$.

Această structură este în concordanță cu structura altor compuși ai staniului cu baze organice, prezentați în literatura de specialitate. Folosind modul de lucru descris anterior s-a încercat aplicarea acestui reactiv la determinarea gravimetrică a staniului, uscarea precipitatului făcîndu-se la 120°C.

Factorul gravimetric considerînd raportul Sn : ;reactiv = 1 : 2, este de 0,1377. În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute folosind soluție de $SnCl_4$ p.a.

Din datele expuse în tabelul 2 reiese că reactivul Acridin Orange poate fi aplicat cu bune rezultate la determinarea gravimetrică a Sn(IV)

*Determinarea gravimetrică a Sn(IV) cu reactivul Acridin Orange din aliajul YSn 88*

Aliajul YSn 88 este folosit ca material de antifricțiune și conține Cu, Sn, Sb, Pb.

Separarea staniului de Cu, Sb, Pb, ce se găsesc în proporție de 12% în aliaj s-a făcut prin precipitarea selectivă ca sulfuri folosindu-se soluții de acid tartric pentru separarea Sn și Sb de Pb și acid oxalic pentru separarea Sn de Sb. În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele obținute.

Din tabelul 3 se constată că eroarea relativă în aceste determinări variază între 0,37—1,51%

## Concluzii

S-a propus o metodă spectrofotometrică și gravimetrică de determinare a Sn(IV). Metoda este simplă, rapidă și nu necesită aparatură complicată. Raportul de combinare a compusului format este de 1 : 2, iar constanta de instabilitate de $2{,}17.10^{-6}$. Metodele de determinare a Sn(IV) propuse se aplică cu maximă eficiență după separarea Sn(IV) de elementele interferente, prin procedee cunoscute.

**Bibliografie**

1. DIN C., CENI, G, Scientia, **3**, 1959 p. 93.
2. POPA, GR., NUȚESCU, R., Rev. Chim. **28**, nr. 8, 1977, p. 795.
3. JOB, P., LIEBIGS Ann. Chim. **9**, 1928, p. 113; **6**, 1936, p. 97.

* * *

ZAMFIR MANOLACHE

# Solicitări produse în utilajele cilindrice de gabarit mare, cu perete subțire, în timpul transportului rutier

## I. Determinarea sarcinilor dinamice

D.C. 66.023.002.71'

**The determination of the impact load in the thin wall large overall size cilindrical equipment during the road transport from the manufacturing plant to the assembling yard was carried out. The calculus relations for the dynamic impact loads are established, based on which one can determine the unitary efforts developed in the transported cilindrical equipment, unitary efforts that must be taken into consideration when drawing the design of the supporting system depending on the transport conditions.**

Transportul virolelor, al tronsoanelor sau al aparatelor cilindrice de la uzina constructoare la locul de montare se realizează în majoritatea cazurilor, pe calea ferată sau prin transport rutier. Cu această ocazie, învelișul cilindric este supus la solicitări dinamice generate de neregularitățile căii de transport — cale ferată, șosea asfaltată, șosea pietruită sau drum amenajat în incinta șantierului de montaj.

Pentru transport, utilajele cilindrice de gabarit mare și cu perete subțire * se așază pe mijlocul de transport prin intermediul suporturilor tip șa, după cum rezultă din figura 1. Dacă utilajul are lungime mică, transportul se realizează pe un singur vagon sau pe o singură platformă remorcată. La lungimi mai mari așezarea se face pe două asemenea elemente de transport, utilajul putîndu-se așeza numai pe două reazeme cu suporturi șa, pentru a se crea posibilitatea ca mijlocul de transport să se înscrie în curbe, reazemele fiind în acest caz pivotante în plan orizontal.

Deoarece denivelările căilor ferate sînt reduse, solicitările dinamice suplimentare ce apar în timpul transportului sînt mici, în comparație cu sarcina statică din greutatea proprie. În schimb, la transportul rutier, denivelările părții carosabile ale șoselelor și drumurilor sînt mult mai mari, ele fiind sursa unor vibrații care, în funcție de mărimea denivelărilor și de viteza cu care se efectuează transportul, pot da solicitări comparabile și chiar superioare celor statice din greutatea proprie. Este necesar, deci, ca sistemul de rezemare să fie proiectat cu luarea în considerare a solicitărilor dinamice produse în timpul transportului, în așa fel încît efortul unitar echivalent maxim, dezvoltat în utilajul ce se transportă, să se situeze sub efortul unitar de curgere a materialului, afectat de un coeficient de siguranță impus de ipotezele simplificatoare care se adoptă la determinarea stării de eforturi unitare din învelișul cilindric.

Vibrațiile mijlocului de transport rutier împreună cu obiectul de transportat iau naștere datorită unei excitații externe, de obicei aceasta fiind dată de neregularitățile terenului. Pentru a se putea studia diferitele vibrații ale vehiculului, acesta se consideră construit din subansamblurile rigide, legate elastic între ele și sol, rezultînd simplificări substanțiale de ordin matematic, motiv pentru care în continuare și aparatul cilindric se va considera „rigid" în ecuațiile mișcărilor de vibrații. Evident, nici subansamblurile vehiculului și nici tronsonul cilindric nu sînt perfect rigide, fiecare dintre acestea putînd efectua și vibrații proprii specifice corpului elastic respectiv, ca mediu continuu deformabil [2÷5]. Efectele acestor vibrații sînt însă mult mai mici, astfel încît cu o bună aproximație ele se pot neglija [6].

Există mai multe mișcări ale vehiculului datorite șocurilor și vibrațiilor, dintre care cele mai importante sînt [5, 6]:

— o mișcare alternativă pe direcție verticală a caroseriei cu încărcătura, în timp ce mișcarea osiilor pe aceeași direcție este aproximativ zero — aceasta este denumită oscilație pe verticală;

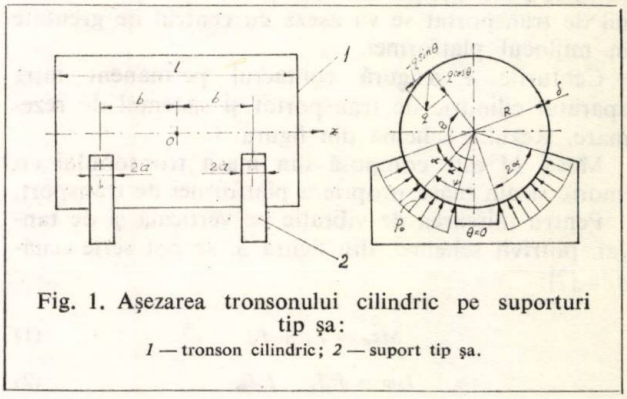


Fig. 1. Așezarea tronsonului cilindric pe suporturi tip șa:
*1* — tronson cilindric; *2* — suport tip șa.

* Prin înveliș cilindric cu perete subțire, în sensul teoriei învelișurilor, se înțelege cel pentru care este îndeplinită condiția [1]:

$$\beta = D_e/D_i \leqslant 1{,}2.$$

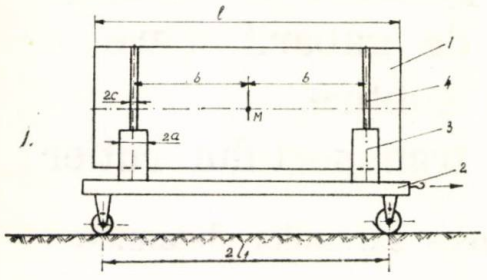


Fig. 2. Aşezarea tronsonului cilindric pe platforma de transport:
*1* — tronson cilindric; *2* — platformă de transport; *3* — suport tip şa; *4* — centură de ancorare-fixare.

— o mişcare de rotaţie a caroseriei cu încărcătura, în jurul unei axe transversale orizontale, numită oscilaţie de tangaj;

— o mişcare alternativă pe direcţie verticală a osiilor, în timp ce caroseria cu încărcătura rămîne aproximativ orizontală;

— o mişcare de rotaţie a caroseriei cu încărcătura, în jurul unei axe longitudinale, numită oscilaţie de ruliu;

— o mişcare de rotaţie a osiilor în jurul unei axe longitudinale, numită vibraţia de ruliu a roţilor.

Dintre toate tipurile de vibraţii prezentate, cele care au influenţa cea mai mare asupra obiectului de transportat şi care prezintă, deci, interes pentru acest studiu sînt vibraţiile verticale ale caroseriei încărcate şi oscilaţiile de tangaj ale acesteia.

## 1. Stabilirea ecuaţiilor de mişcare pe verticală şi de tangaj

În cele ce urmează se va studia problema transportului utilajelor cilindrice pe o singură platformă de transport, rezemarea făcîndu-se prin intermediul a două suporturi şa, după cum este reprezentat în figura 2.

Pentru simplificarea ecuaţiilor de mişcare se va considera, ca de obicei, elasticitatea cauciucurilor roţilor înglobată în elasticitatea suspensiei, iar reazemele *3* (fig. 2) şi tronsonul cilindric plasate simetric faţă de centrul de greutate al platformei. Deoarece platformele sînt tractate, ele nu au cabină, astfel încît centrul de greutate este situat în mijlocul platformei, iar caracteristicile elastice ale suspensiei sînt identice pentru roţile din faţă şi cele din spate. Utilajul de transportat se va aşeza cu centrul de greutate în mijlocul platformei.

Centurile *4* asigură contactul permanent între aparatul cilindric de transportat şi sistemul de rezemare. Rezultă schema din figura 3.

Masa $M$ este compusă din masa tronsonului cilindric şi din masa proprie a platformei de transport.

Pentru mişcarea de vibraţie pe verticală şi de tangaj, potrivit schemei, din figura 3, se pot scrie ecuaţiile [7]:

$$M\ddot{z}_c = F_1 + F_2; \tag{1}$$

$$I_c\ddot{\varphi} = F_1 l_1 - F_2 l_2, \tag{2}$$

şi relaţiile:

$$F_1 = k(u_1 - z_1); \qquad F_2 = K(u_2 - z_2), \tag{3}$$

unde $I_c$ este momentul de inerţie masic al ansamblului tronson cilindric — platformă de transport, calculat faţă de centrul de greutate, iar $\varphi$ este deplasarea unghiulară în mişcarea de tangaj, considerată în sens orar.

Între mărimile $z_1$, $z_2$, $z_c$ şi $\varphi$ există, însă, relaţiile:

$$z_c = \frac{z_1 + z_2}{2}; \qquad \varphi = \frac{z_1 - z_2}{2l_1} \tag{4}$$

unde s-au considerat $z_1$ şi $z_2$ mici în raport cu $2l_1$. Dacă în ecuaţiile (1) şi (2) se substituie relaţiile (3) şi (4), rezultă:

$$\ddot{z}_c + p_1^2 z_c = \frac{p_1^2}{2}(u_1 + u_2); \tag{5}$$

$$\ddot{\varphi} + p_2^2\varphi = \frac{p_2^2}{2l_1}(u_1 - u_2), \tag{6}$$

în care, pentru simplificarea scrierii, s-au făcut notaţiile:

$$\frac{2k}{M} = p_1^2; \qquad \frac{2kl_1^2}{I_c} = p_2^2, \tag{7}$$

Relaţia (5) reprezintă ecuaţia diferenţială a mişcării centrului de greutate pe verticală, iar relaţia (6), ecuaţia diferenţială în mişcarea de tangaj.

Se presupune că terenul este denivelat după o lege sinusoidală, ca în figura 4, adică:

$$u = u_0 \sin\frac{\pi\xi}{s}, \tag{8}$$

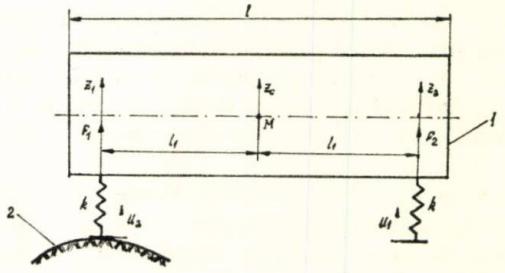


Fig. 3. Deplasările pe verticală ale ansamblului tronson cilindric — platformă de transport:
*1* — tronsonul cilindric — platformă de transport; *2* — denivelarea părţii carosabile a drumului.

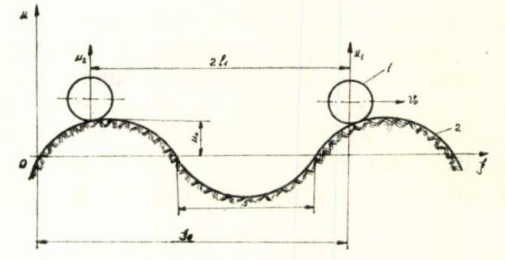


Fig. 4. Profilul denivelării părţii carosabile a drumului:
*1* — roţile platformei de transport; *2* — profilul denivelării.

unde $u_0$ reprezintă înălțimea proeminenței sau adîncimea neregularităților terenului, iar $s$, lungimea acesteia.

În timpul transportului, însă, pentru perechea de roți din față este valabilă relația:

$$\xi = \xi_1 = v_0 t, \tag{9}$$

iar pentru perechea din spate relația:

$$\xi = \xi_1 - 2l_1 = v_0 t - 2l_1, \tag{10}$$

$v_0$ fiind viteza de deplasare pe direcție orizontală a mijlocului de transport.

Substituind expresiile pentru $\xi$ date de (9) și (10) în relația (8) și cu notația:

$$\nu = \frac{\pi v_0}{s}, \tag{11}$$

rezultă:

— pentru roțile din față:

$$u_1 = u_0 \sin \nu t; \tag{12}$$

— pentru roțile din spate:

$$u_2 = u_0 \sin (\nu t - f), \tag{13}$$

unde decalajul de fază dintre cele două perechi de roți are expresia:

$$f = \frac{2\pi l_1}{s}. \tag{14}$$

Substituind expresiile (12) și (13) în ecuațiile diferențiale (5) și (6) se obține:

$$\ddot{z}_c + p_1^2 z_c = \frac{p_1^2 u_0}{2} [\sin \nu t + \sin (\nu t - f)]; \tag{15}$$

$$\ddot{\varphi} + p_2^2 \varphi = \frac{p_2^2 u_0}{2l_1} [\sin \nu t - \sin (\nu t - f)]. \tag{16}$$

Soluțiile ecuațiilor diferențiale (15) și (16) sînt [8]:

$$z_c = z_0 \cos p_1 t + \frac{\dot{z}_0}{p_1} \sin p_1 t - \frac{p_1 \nu u_0}{2(p_1^2 - \nu^2)} (1 + \cos f) \sin p_1 t + \frac{p_1^2 u_0}{2(p_1^2 - \nu^2)} [\sin \nu t + \sin (\nu t - f)]; \tag{17}$$

$$\varphi = \varphi_0 \cos p_2 t + \frac{\dot{\varphi}_0}{p_2} \sin p_2 t - \frac{p_2 \nu u_0}{2l_1(p_2^2 - \nu^2)} (1 - \cos f) \sin p_2 t + \frac{p_2^2 u_0}{2l_1(p_2^2 - \nu^2)} [\sin \nu t - \sin(\nu t - f)], \tag{18}$$

în care $z_0$, $\dot{z}_0$, $\varphi_0$ și $\dot{\varphi}_0$ sînt deplasările și vitezele inițiale în mișcarea pe verticală a centrului de greutate și în mișcarea de tangaj a tronsonului cilindric împreună cu platforma de transport.

Deplasarea pe verticală $z_v$ a unui punct oarecare al învelișului situat într-o secțiune transversală oarecare, va fi dată de deplasarea pe verticală a centrului de greutate, plus deplasarea dată de rotația $\varphi$ în mișcarea de tangaj. Dacă se notează cu $x$ coordonata pe direcția axială a tronsonului cilindric, considerînd originea la mijlocul acestuia, atunci, conform figurii 5, rezultă:

$$z_v = z_c + x\varphi. \tag{19}$$

Relația (19), în care trebuie să se substituie $z_c$ și $\varphi$ conform cu soluțiile (17) și (18), dă legea de mișcare pe verticală a tronsonului cilindric în orice punct al acestuia pentru o situație oarecare.

Soluțiile cu condiții inițiale nule sînt:

$$\bar{z}_c = -\frac{p_1 \nu u_0}{2(p_1^2 - \nu^2)} (1 + \cos f) \sin p_1 t + \frac{p_1^2 u_0}{2(p_1^2 - \nu^2)} [\sin \nu t + \sin (\nu t - f)]; \tag{20}$$

$$\bar{\varphi} = -\frac{p_2 \nu u_0}{2l_1(p_2^2 - \nu^2)} (1 - \cos f) \sin p_2 t + \frac{p_2^2 u_0}{2l_1(p_2^2 - \nu^2)} [\sin \nu t - \sin (\nu t - f)]. \tag{21}$$

Pentru acest caz se disting cîteva situații particulare interesante, în funcție de decalajul de fază $f$. Astfel, dacă distanța $2l_1$ dintre cele două perechi de roți ale platformei de transport este un multiplu întreg $n$ de lungimea $s$ a proeminenței (adînciturii) neregularității terenului, atunci:

$$f = \frac{2l_1 \pi}{s} = n\pi \tag{22}$$

iar $\bar{z}_c$ și $\bar{\varphi}$ din formulele (20) și (21) au expresiile:

$$\bar{z}_c = -\frac{p_1 u_0}{2(p_1^2 - \nu^2)} [1 + (-1)^n](\nu \sin p_1 t - p_1 \sin \nu t); \tag{23}$$

$$\bar{\varphi} = -\frac{p_2 u_0}{2l_1(p_2^2 - \nu^2)} [1 - (-1)^n](\nu \sin p_2 t - p_2 \sin \nu t). \tag{24}$$

Dacă $n$ este număr par, perechea de roți din față este permanent în fază cu cea din spate, soluțiile (23) și (24) devenind:

$$\left.\begin{aligned} \bar{z}_c &= -\frac{p_1 u_0}{p_1^2 - \nu^2} (\nu \sin p_1 t - p_1 \sin \nu t); \\ \bar{\varphi} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

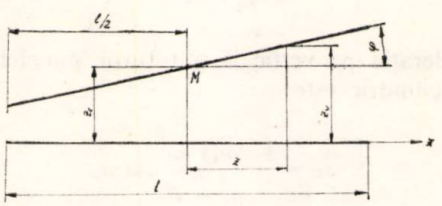



Fig. 5. Deplasarea de verticală $z_v$ a punctului curent al învelișului cilindric.

Prin substituția acestora în relația (19), rezultă că toate punctele ansamblului execută aceeași mișcare pe verticală, cu aceleași amplitudini, accelerații și frecvențe după legea:

$$\bar{z}_v = -\frac{p_1 u_0}{p_1^2 - \nu^2}(\nu \sin p_1 t - p_1 \sin \nu t). \tag{26}$$

Dacă $n$ este număr impar, soluțiile (23) și (24) devin:

$$\left.\begin{aligned} \bar{z}_c &= 0; \\ \bar{\varphi} &= -\frac{p_2 u_0}{l_1(p_2^2 - \nu^2)}(\nu \sin p_2 t - p_2 \sin \nu t), \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

și ansamblul are o mișcare de tangaj pur, fiecare punct efectuînd deplasări după legea:

$$\bar{z}_v = -x\frac{p_2 u_0}{l_1(p_2^2 - \nu^2)}(\nu \sin p_2 t - p_2 \sin \nu t). \tag{28}$$

Dacă în relația (26) se introduce notația:

$$\frac{\nu}{p_1} = \lambda, \tag{29}$$

atunci deplasarea pe verticală $\bar{z}_v$ se scrie:

$$\bar{z}_v = -u_0\left(\frac{\lambda}{1-\lambda^2}\sin p_1 t - \frac{1}{1-\lambda^2}\sin \nu t\right). \tag{30}$$

Se pot distinge două situații în funcție de $\lambda$, și anume:

Cazul *I*, cînd $\lambda \to 0$, atunci:

$$\bar{z}_v = u_0 \sin \nu t, \tag{31}$$

și comparînd cu expresiile (12) și (13) se trage concluzia că vehiculul, împreună cu obiectul de transportat, copiază profilul drumului. Aceasta are loc dacă $\nu \to 0$, ceea ce implică:

$v_0 \to 0$, adică mers foarte încet pentru mijlocul de transport;

$s \to \infty$, adică drum neted, fără neregularități.

Cazul II, cînd $\lambda \to 1$, atunci rezultă:

$$\bar{z}_v = \lim_{\lambda \to 1} u_0 \frac{\sin \lambda p_1 t - \lambda \sin p_1 t}{1 - \lambda^2} = \\ = -\frac{u_0}{2}(p_1 t \cos p_1 t - \sin p_1 t). \tag{32}$$

Acest caz corespunde rezonanței. Din relația (32) se vede că amplitudinea vibrației crește indefinit cu timpul, mișcarea fiind nestabilă. Deoarece platformele de transport nu sînt prevăzute cu sisteme de amortizare, rezultă clar că această situație trebuie evitată. Rezonanța are loc pentru $\nu = p_1$, adică:

$$\frac{\pi v_0}{s} = p_1, \tag{33}$$

de unde se poate deduce viteza critică de deplasare a vehiculului la care apare rezonanța:

$$v_{0\cdot cr\cdot 1} = \frac{s}{\pi} p_1. \tag{34}$$

Cazul I este cel mai favorabil din punctul de vedere al solicitării tronsonului cilindric, însă el se poate realiza numai cu condiția ca viteza de deplasare $v_0$ să fie mică, sau drumul să nu prezinte denivelări.

Considerații similare se pot face și pe baza formulei (28), care nu diferă structural de relația (26), rezonanța la tangaj apărînd pentru $\nu = p_2$, iar viteza critică de deplasare a vehiculului pentru acest caz este:

$$v_{0\cdot cr\cdot 2} = \frac{s}{\pi} p_2. \tag{35}$$

Deoarece pe un traseu rutier, în cadrul efectuării transportului unui utilaj de la uzina constructoare la șantierul de montaj, denivelările părții carosabile a drumului sînt foarte variate, de la o șosea asfaltată, netedă, la un drum amenajat în incinta șantierului de montaj, se poate presupune că pe durata transportului se pot întîlni diferite combinații ale mărimilor ce caracterizează denivelările ($u_0$ și $s$) și ale vitezelor de transport $v_0$. Este clar că pentru stabilirea condițiilor optime în care trebuie să se efectueze transportul este necesar să se ia în considerație situațiile cele mai defavorabile (periculoase) din punctul de vedere al solicitării obiectului de transportat.

O primă concluzie ce se desprinde din considerațiile făcute, care au dus la determinarea relațiilor (34) și (35), este ca cele două viteze critice de transport $V_{o.cr.1}$ și $V_{o.cr.2}$ să fie cunoscute (determinate) anterior și evitate în timpul transportului, deoarece solicitările produse la aceste viteze sînt mari și vor determina deformarea utilajului cu degradarea intensă a acestuia.

Admițînd că indicația dată este îndeplinită, se pune problema determinării sistemului de rezemare și a vitezelor de efectuare a transportului care să asigure conservarea calității utilajului pe toată durata transportului.

## 2. Distribuția sarcinilor dinamice în învelișul cilindric pe durata transportului rutier

### a. *Vibrație de translație pe verticală*

Una dintre situațiile defavorabile pentru solicitarea obiectului ce se transportă și care va fi analizată în continuare este cea în care perechile de roți sînt în fază, cînd toate punctele ansamblului platformă de transport—tronson cilindric execută mișcări pe verticală identice, după legea dată de relația (26). Dacă aici se reține numai vibrația întreținută, deoarece vibrația cu pulsația proprie $p_1$ se amortizează, după cum se știe, repede, rezultă:

$$\bar{z}_v = \frac{p_1^2 u_0}{p_1^2 - \nu^2}\sin \nu t. \tag{36}$$

Accelerația pe verticală a tuturor punctelor învelișului cilindric este:

$$\ddot{\bar{z}}_v = -\frac{p_1^2 \nu^2 u_0}{p_1^2 - \nu^2}\sin \nu t, \tag{37}$$

și este maximă la momentul $t = is/2v_0$, cu $i =$ impar.

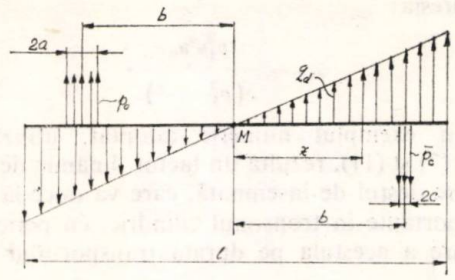



Fig. 6. Distribuţia sarcinilor dinamice pe învelişul cilindric.

Sarcina dinamică distribuită, raportată la unitatea de arie a suprafeţei mediane a învelişului cilindric, va fi:

$$\bar{q}_{1\cdot d} = \frac{q}{g}\,\ddot{z}_v \tag{38}$$

relaţie în care $q$ reprezintă greutatea proprie a învelişului cilindric, raportată la unitatea de arie a suprafeţei mediane a acestuia.

Potrivit relaţiilor (37) şi (38), sarcina dinamică maximă ce trebuie luată în calcule pentru determinarea eforturilor unitare dezvoltate în învelişul cilindric este:

$$q_{1\cdot d} = \frac{q}{g}\cdot\frac{p_1^2\nu^2 u_0}{p_1^2 - \nu^2} = \psi_{1\cdot d}\cdot q, \tag{38.1}$$

cu $\psi_{1\cdot d}$ notîndu-se factorul dinamic, de amplificare a sarcinii statice din greutatea proprie $q$.

Aşezarea efectuîndu-se pe două suporturi tip şa, complete pe circumferinţa de jos ($\alpha = \psi$), sau necomplete ($\alpha < \psi$), soluţie ce poate fi adoptată pentru evitarea diferitelor racorduri, guri de vizitare sau alte elemente, rezultă încărcarea redată în figura 1, cu deosebirea că în loc de $q$ trebuie să se introducă $q_{1\cdot d}$.

Scriindu-se ecuaţia de proiecţie pe verticală (fig. 1), se determină presiunea $p_0$ dezvoltată pe reazemele şa, considerată constantă pe conturul reazemului şi pe lungimea $2a$ a acestuia [1].

$$p_0 = \frac{\pi\cdot q_{1\cdot d}\cdot l}{8a\sin\alpha\cos\psi}. \tag{39}$$

Urmează ca pe baza acestei distribuţii a sarcinilor să se determine starea de eforturi unitare produsă în învelişul cilindric.

b. *Vibraţie de tangaj*

Una dintre situaţiile caracteristice pentru modul de distribuţie a sarcinilor în timpul transportului rutier o reprezintă vibraţia de tangaj, legea de mişcare a tuturor punctelor fiind dată de relaţia (28). Dacă se reţine numai vibraţia întreţinută, vibraţia cu cea de-a doua pulsaţie proprie $p_2$ amortizîndu-se repede, atunci acceleraţia diferitelor puncte va fi:

$$\ddot{z}_v = -\frac{p_2^2 u_0\nu^2}{l_1(p_2^2 - \nu^2)}\left(x - \frac{l}{2}\right)\sin\nu t, \tag{40}$$

dacă originea coordonatei axiale $x$ se alege la unul din capetele tronsonului cilindric, şi:

$$\ddot{z}_v = -\frac{p_2^2 u_0\nu^2}{l_1(p_2^2 - \nu^2)}\,x\sin\nu t, \tag{41}$$

dacă originea coordonatei axiale $x$ se adoptă la mijlocul tronsonului cilindric.

Valorile maxime ale acceleraţiilor sînt la momentul $t = is/2v_0$, cu $i$ = impar, unde,

$$\ddot{z}_{v\cdot\max} = -\frac{p_2^2\nu^2 u_0}{l_1(p_2^2 - \nu^2)}\left(x - \frac{l}{2}\right) \tag{40.1}$$

şi, respectiv:

$$\ddot{z}_{v\cdot\max} = -\frac{p_2^2\nu^2 u_0}{l_1(p_2^2 - \nu^2)}\,x. \tag{41.1}$$

Dacă se introduce notaţia:

$$\psi_{2\cdot d} = -\frac{p_2^2\nu^2 u_0}{l_1(p_2^2 - \nu^2)g}, \tag{42}$$

atunci, sarcina dinamică maximă, în orice punct al învelişului va avea expresia:

$$q_{2\cdot d} = \psi_{2\cdot d}\left(x - \frac{l}{2}\right)q; \tag{43}$$

respectiv,

$$q_{2d} = \psi_{2\cdot d}xq \tag{44}$$

Calitativ, expresia (43) nu diferă de (44), aşa încît se va lucra în continuare cu relaţia ultimă, care corespunde cazului în care se adoptă originea la mijlocul tronsonului cilindric, celălalt caz tratîndu-se identic.

Potrivit relaţiilor (43) şi (44) şi a modului de aşezare a învelişului cilindric (fig. 2) rezultă distribuţia sarcinilor dinamice reprezentată în figura 6, în care s-au adoptat notaţiile:

$p_0$, presiunea dezvoltată pe reazemul şa (din stînga), considerată constantă pe conturul reazemului şi pe lungimea $2a$ a acestuia;

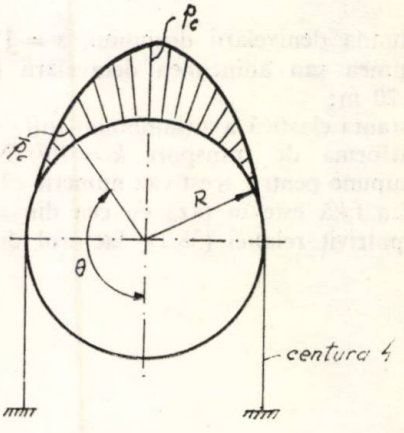



Fig. 7. Distribuţia reacţiunii pe centura de ancorare a tronsonului.

$\bar{p}_c$, presiunea dezvoltată în centura 4 (fig. 2), pentru care se admite o distribuţie cosinusoidală pe contur şi constantă pe lungimea $2c$, aşa cum este reprezentat în figurile 6 şi 7, şi dată prin expresia:

$$\bar{p}_c = p_c \cos \theta, \qquad \theta \in \left[\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\right], \tag{45}$$

$p_c$ fiind valoarea maximă, la $\theta = \pi$.

Pentru determinarea mărimilor $p_0$ şi $p_c$ se scriu ecuaţiile de proiecţie şi de momente pentru tronsonul cilindric, rezultînd, după efectuarea calculelor:

$$p_0 = \frac{\pi q_{2d} l^3}{96ab \sin \alpha \cos \psi}; \tag{46}$$

$$p_c = \frac{q_{2d} l^3}{12bc} \tag{47}$$

Avînd distribuţia sarcinilor şi pentru acest caz, se poate determina starea de eforturi unitare în învelişul cilindric în timpul transportului rutier.

Dacă distanţa $2l_1$ dintre cele două perechi de roţi ale platformei de transport nu este un multiplu întreg $n$ al semiundei $s$ a denivelării drumului, atunci decalajul de fază este:

$$f = \frac{2\pi l_1}{s} = n\pi, \qquad \text{cu} \qquad n \neq \text{întreg}, \tag{48}$$

iar pentru determinarea vibraţiilor tuturor punctelor învelişului cilindric, trebuie să se utilizeze relaţia (19), valabilă pentru cazul general, în care este prezentă atît vibraţia de translaţie, cît şi cea de tangaj. Pentru determinarea distribuţiei sarcinilor dinamice şi, pe această bază, a stării de eforturi unitare din învelişul cilindric, se poate urma aceeaşi cale ca şi pentru cazurile $n$ = întreg, analizate mai sus.

## 3. Exemplu numeric

Fie un tronson cilindric care trebuie transportat pe o platformă, dîndu-se:

— lungimea tronsonului, $l = 10$ m;
— raza suprafeţei mediane a învelişului cilindric, $R = 1{,}50$ m;
— grosimea peretelui învelişului, $\delta = 10^{-2}$ m;
— viteza cu care se efectuează transportul, $v_0 = 1{,}60$ m/s
—
— semiunda denivelării drumului, $s = 1$ m;
— înălţimea sau adîncimea denivelării drumului, $u_0 = 0{,}20$ m;
— constanta elastică a ansamblului roţi — suspensii la platforma de transport $k = 10^7$ N/m.

Se presupune pentru acest caz numeric că perechea de roţi din faţă este în fază cu cea din spate. Ca urmare, potrivit relaţiei (38.1), factorul dinamic de amplificare a sarcinii statice din greutatea proprie are expresia:

$$\psi_{1d} = \frac{p_1^2 \nu^2 u_0}{g\left(p_1^2 - \nu^2\right)}. \tag{49}$$

Pentru exemplul numeric adoptat, utilizînd şi relaţiile (7) şi (11), rezultă un factor dinamic de 10,45, o valoare destul de însemnată, care va duce la solicitări importante în tronsonul cilindric, cu pericole de degradare a acestuia pe durata transportului rutier.

### Notaţii

$D_e$ şi $D_i$ — diametrul exterior, respectiv cel interior al tronsonului cilindric;
$F_1$ şi $F_2$ — forţele elastice dezvoltate în suspensiile platformei de transport;
$f$ — decalajul de fază dintre cele două perechi de roţi ale platformei;
$g$ — acceleraţia gravitaţională;
$I_c$ — momentul de inerţie masic al ansamblului tronson cilindric — platformă de transport;
$k$ — constanta elastică a ansamblului roţi — suspensii la platforma de transport;
$M$ — masa ansamblului tronson cilindric — platformă de transport;
$p_1$ şi $p_2$ — pulsaţiile proprii ale sistemului tronson — platformă;
$p_0$ — presiunea dezvoltată în reazemul şa;
$p_c$ — presiunea maximă dezvoltată în centura de ancorare a tronsonului pe platformă;
$q$ — încărcarea pe unitatea de arie a suprafeţei mediane a învelişului cilindric, datorită greutăţii proprii;
$q_{1d}$ şi $q_{2d}$ — sarcinile dinamice distribuite pe suprafaţa mediană a învelişului;
$R$ — raza suprafeţei mediane a învelişului cilindric;
$v_0$ — viteza de deplasare pe orizontală a platformei de transport;
$z_0, z_1, z_2, z_c, z_v$ — deplasări pe verticală ale diferitelor puncte ale ansamblului tronson-platformă;
$\beta = D_e/D_i$ — raportul diametrelor;
$\delta$ — grosimea peretelui învelişului cilindric al tronsonului;
$\varphi_0$ şi $\varphi$ — deplasări unghiulare ale ansamblului tronson-platformă;
$\psi_{1d}$ şi $\psi_{2d}$ — factori de amplificare a sarcinilor statice, în timpul transportului;
$l$ — lungimea tronsonului cilindric;
$2l_1$ — distanţa dintre cele două perechi de roţi ale platformei.

### Bibliografie


1. RENERT, M. Calculul şi construcţia utilajului chimic, **1**, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 44.
2. TIMOSHENKO, S. P. Théorie de l'élasticité — Paris, Liége, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, 1948.
3. LIAO, E. N. K. şi KESSEL. P. G. Dynamic Response of cylindrical Schells with initial stress and subjected to General Tree — Dimensional surface Loads. A.S.M.E. **38**, Seria E4, dec. 1971, p. 978.
4. TIMOSHENKO, S. P. Théorie des vibrations. Paris — Liége Librairie Polytechnique. Ch. Béranger 1948.
5. HARRIS, C. M., CREDE, C. E., Şocuri şi vibraţii, **III**, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
6. HAMBURGER, L. şi BUZDUGAN, GH. Teoria vibraţiilor şi aplicaţiile ei în construcţia de maşini. Ed. tehnică, Bucureşti, 1958.
7. VÎLCOVICI, V., BĂLAN, S. I. şi VOINEA, R. Mecanica tehnică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1963.
8. ROŞCULEŢ, M. Analiză matematică, **I**, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.

# scurte comunicări

C. CRAIU, S. POLICEC, I. MENESSY şi L. TAUBERT

## Consideraţii privind calcinarea şi hidratarea unor dolomite indigene

Extinderea tot mai mare a utilizării dolomitelor, ca materie primă pentru diferite ramuri industriale, a determinat iniţierea unor ample lucrări de prospecţiuni şi studii asupra zăcămintelor dolomitice din ţara noastră. Astfel, sînt cunoscute caracteristicile, petrografia, compoziţia mineralogică şi chimică, precum şi o serie de proprietăţi fizico-mecanice ale principalelor dolomite indigene [1]. S-au studiat, de asemenea, disocierea termică a dolomitei de Hunedoara [2, 3] şi hidratarea dolomitei calcinate de Voşlobeni [4].

În cadrul acestei lucrări s-a realizat un studiu comparativ asupra dolomitelor provenind din zăcămintele de la Măgureni, Buru şi Voşlobeni, urmărindu-se stabilirea unor proprietăţi fizice şi mecanice ale produselor de ardere a dolomitelor şi aspecte privind hidratarea acestora. În acest scop s-au determinat porozitatea şi rezistenţa mecanică a dolomitelor calcinate şi s-a stabilit domeniul de temperatură în care se poate realiza hidratarea avansată a acestora.

### Partea experimentală

Dolomitele de provenienţele indicate au fost calcinate într-un cuptor electric de laborator, cu o viteză de încălzire de 10°C/min, fiind menţinute apoi 3 ore la temperatura de 900, 1000 şi respectiv, 1100°C; s-a realizat astfel decarbonatarea totală a dolomitelor supuse disocierii termice, pierderea la calcinare (PC) fiind de 46–47%.

Determinarea rezistenţei la compresiune s-a efectuat pe microepruvete sub formă de cuburi (l = 20 mm). Acestea au fost fasonate din dolomite brute şi apoi au fost supuse calcinării.

Porozitatea dolomitelor calcinate s-a determinat conform STAS 125-75, pe material fragmentar rezultat din carieră, cu dimensiunile cuprinse între 20 şi 30 mm. Porozitatea totală a materialului, respectiv raportul dintre volumul total al porilor şi volumul său aparent, s-a calculat cu formula:

$$\% \text{ porozitate totală} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho} \cdot 100.$$

$\rho$—densitatea materialului s-a determinat prin metoda picnometrului folosind toluen, eliminarea aerului fiind realizată prin metoda cu vid; $\rho_a$—densitatea aparentă s-a calculat cu formula: $\rho_a = \frac{m}{V_a}$, $m$ fiind masa epruvetei uscate, iar $V_a$—volumul aparent al materialului, reprezentînd volumul materialului inclusiv golurile şi porii, determinat prin cîntărire hidrostatică.

Dolomitele calcinate în condiţiile menţionate, măcinate şi trecute prin sita cu latura de 0,16 mm, au fost hidratate, lucrînd într-un aparat de laborator, prevăzut cu agitare şi situat în baia unui termostat; temperaturile de lucru au fost cuprinse între 50 şi 100°C. S-au scos probe la intervale de 30, 60, 90 min; apa din probe a fost înlăturată prin filtrare sub vid, iar apoi probele au fost spălate cu acetonă. Pe cale termogravimetrică s-a determinat cantitatea de MgO care prin hidratare a trecut în $Mg(OH)_2$.

### Rezultate şi discuţii

Rezistenţele la compresiune ale dolomitelor calcinate sînt înscrise în tabelul 1, rezultatele reprezentînd media aritmetică a valorilor parţiale obţinute la încercarea epruvetelor; rezultatele parţiale

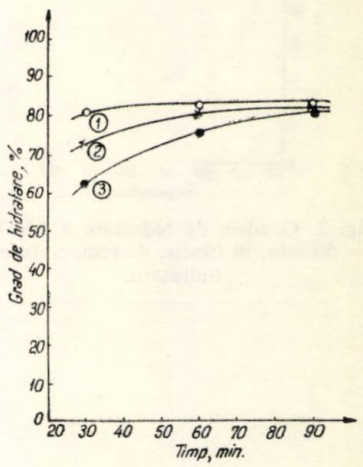



Fig. 1. Viteza de hidratare a MgO la 80°C, funcţie de temperatura de calcinare a dolomitelor:
*1*–900°C; *2*–1000°C; *3*–1100°C.

**Tabelul 1**

REZISTENŢELE LA COMPRESIUNE ALE DOLOMITELOR CALCINATE

| Provenienţa | Pierderi la calcinare, % | Rezistenţa la compresiune, kgf/cm² |
|---|---|---|
| Măgureni | 46,70 | 107 |
| Buru | 46,84 | 190 |
| Voşlobeni | 46,81 | 210 |

**Tabelul 2**

POROZITATEA DOLOMITELOR CALCINATE, %

| Temperatura, °C / Provenienţa | 900 | 1000 | 1100 |
|---|---|---|---|
| Măgureni | 51,31 | 53,82 | 53,73 |
| Buru | 52,50 | 53,17 | 53,11 |
| Voşlobeni | 52,16 | 52,72 | 52,81 |

**Tabelul 3**

HIDRATAREA MgO DIN DOLOMITELE CALCINATE LA 1000°C

| Provenienţa | Temperatură, °C | Timp, min | Randament, % |
|---|---|---|---|
| Măgureni | 80 | 60 | 83,38 |
| Buru | 80 | 60 | 81,83 |
| Voşlobeni | 80 | 60 | 80,97 |

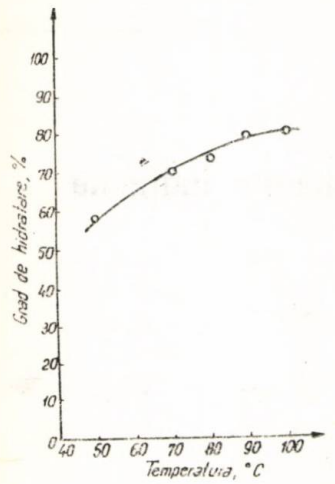



Fig. 2. Gradele de hidratare a MgO la $t = 30$ min, în funcție de temperatura de hidratare.

prezentînd abateri mai mari de $\pm 10\%$ față de valoarea medie aritmetică au fost eliminate din calculul mediei.

Se constată că rezistențele la compresiune ($R$) ale produselor de ardere a dolomitelor provenind din zăcămintele de la Măgureni (M), Buiu (B) și Voșlobeni (V) cresc în ordinea $R_M < R_B < R_V$, cele două din urmă prezentînd valori destul de apropiate.

Porozitățile dolomitelor calcinate în condițiile menționate, prezentate în tabelul 2, sînt apropiate între ele, fiind de aproximativ 53%. Valorile din tabelul 2 reprezintă media aritmetică a două determinări paralele, care nu diferă între ele cu mai mult de 0,5%.

După cum s-a arătat, dolomitele calcinate au fost supuse hidratării, urmărindu-se variația randamentelor de hidratare a oxidului de magneziu în funcție de temperatura de calcinare a dolomitelor, și de temperatura de hidratare.

Curbele trasate pe baza rezultatelor obținute la hidratarea produselor de ardere a dolomitelor de Voșlobeni sînt prezentate în figurile 1 și 2, iar în tabelul 3 sînt sintetizate cîteva valori medii ale randamentelor de hidratare a MgO în funcție de proveniența dolomitelor. Se constată că prin stingerea cu apă a dolomitelor calcinate, avînd granulația menționată anterior, s-a realizat o bună hidratare a oxidului de magneziu, obținîndu-se randamente de hidratare de circa 80%, lucrîndu-se la 80–100°C.

**Bibliografie**

1. BARNA, V., „Zăcămintele nemetalifere din România", Ed. tehnică, București, 1967, p. 444.
2. SINIANSKI, V., BĂRBULESCU, EL. și BÎRLOGEANU, C., Rev. chimie, **5**, nr. 5, 1954, p. 196.
3. MACAROVICI, GH. și BĂSCEANU, M., Rev. chimie, **9**, nr. 4, 1958, p. 207.
4. HINTS, M., și PĂCURAR, D., Rev. chimie, **28**, nr. 7, 1977, p. 688.

* * *

FLORIN G. BĂNICĂ, MARIUS VLĂDULESCU și TEODOR VELEA

# Adsorbția unor agenți de extracție pe electrodul de mercur picător

Lucrarea cuprinde rezultatele unui studiu preliminar asupra electrosorbției a doi agenți de extracție, acidul di-(2-etilhexil)fosforic (D2EHPA) și metilizobutilcetona (MIBK), frecvent utilizați în operații de extracție lichid—lichid, la scară de laborator sau la scară industrială. Datorită miscibilității lor reduse cu apa, soluțiile apoase provenite din operații de extracție conțin numai urme de extractanți. Totuși, în cadrul unor instalații industriale de capacitate mare se poate ajunge în acest fel la pierderi însemnate de extractanți. Metoda tensometrică [1] ar putea oferi posibilitatea unui control comod al pierderilor sau al operației de recuperare, pe baza proprietăților superficial—active ale extractanților. Pe de altă parte, există procese tehnologice în care soluția apoasă provenită de la extracție este supusă electrolizei pentru a obține depuneri metalice. Studiul electrosorbției extractanților permite evaluarea influenței acestora asupra calității depunerii.

Ca metodă de lucru s-a adoptat metoda determinărilor de timp de picurare, acesta fiind definit ca intervalul de timp dintre momentele desprinderii a două picături succesive la electrodul de mercur picător. Timpul de picurare este, cu foarte bună aproximație, direct proporțional cu tensiunea superficială la interfaza mercur-soluție. Principala limitare a acestei metode o constituie faptul că electrodul picător nu prezintă condițiile optime pentru atingerea echilibrului de adsorbție [2]. Totuși, datorită simplității sale, metoda a suscitat un interes constant. Astfel, considerarea presiunii reteoactive și a influenței forței arhimedice asupra picăturii de mercur [3] a condus la o precizie de $\pm 0{,}1$ dyn $\cdot$ cm$^{-1}$ în determinările de tensiune superficială, precizie egală cu cea a metodei capacității diferențiale. Studii mai recente [4, 5] au relevat viabilitatea metodei, în ciuda limitărilor sale.

## Partea experimentală

S-a lucrat cu o capilară avînd diametrul interior de 62,1 μm (determinat prin măsurare la microscop). Capilara a fost strangulată în două puncte, pentru a se realiza un debit redus de mercur ($8{,}8 \cdot 10^{-4}$ g $\cdot$ s$^{-1}$). Astfel, timpul de picurare are valori destul de mari pentru a se asigura o apropiere avansată de starea de echilibru de adsorbție. Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod de calomel saturat. Temperatura s-a menținut la 25°C ± 0,5. Electrodul de mercur picător a fost polarizat la diverse potențiale, cuprinse între 0 și −1,3 V, cu ajutorul unui polarograf LP 55. La fiecare valoare a potențialului s-a măsurat timpul necesar pentru căderea a 10 picături, calculîndu-se timpul de picurare mediu pentru o picătură.

Toate soluțiile s-au preparat cu apă bidistilată. Azotatul de potasiu, folosit ca electrolit de bază, a fost recristalizat de două ori din apă bidistilată. D2EHPA și MIBK, de gradul de puritate p.a., s-au utilizat fără purificări ulterioare. Au fost preparate soluții-stoc de MIBK ($6{,}4 \cdot 10^{-2}$ M) și D2EHPA (saturată la 25°C) din care, prin diluții corespunzătoare, s-au obținut soluții de diverse concentrații.

## Rezultate și discuții

În figura 1, curba 1 prezintă dependența timpului de picurare de potențial într-o soluție conținînd 0,1 M $KNO_3$. Potențialul sarcinii nule are valoarea −0,50 V, față de electrodul de calomel saturat. Un mic adaos de D2EHPA (1 ml soluție saturată la 25 ml soluție) produce o ușoară scădere a valorilor timpului de picurare (curba 2). Pe măsură ce concentrația acidului crește, se constată o coborîre accentuată a curbelor, în zona învecinată cu potențialul sarcinii nule.

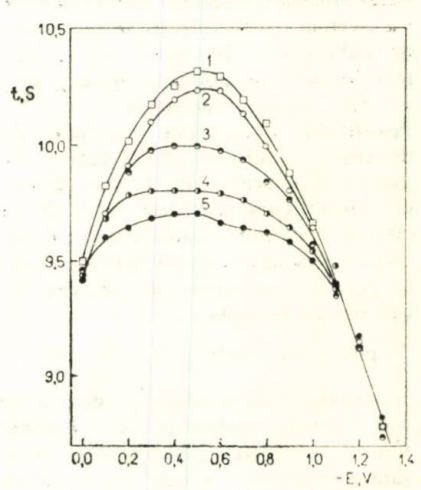



Fig. 1. Curbe timp de picurare — potențial pentru soluții conținînd D2EHPA. $KNO_3$, 0,1 M; ml soluție saturată de D2EHPA la 25 ml soluție: *(1)* 0; *(2)* 1; *(3)* 2; *(4)* 3; *(5)* 5.

Prin urmare, D2EHPA se adsoarbe ca moleculă neutră, fiind practic nedisociat, în condiţiile de lucru menţionate. La concentraţii mai mari ale D2EHPA (curba 5) se observă o variaţie bruscă a timpului de picurare între 0,5 şi 0,6 V, adică în imediata apropiere a potenţialului sarcinii nule. Acest efect poate fi datorat reorientării moleculelor adsorbite pentru a ocupa o poziţie mai favorabilă energetic în condiţiile unei concentraţii superficiale mari şi ale unei sarcini negative a catodului. Nu se exclude nici posibilitatea formării unor asociaţii între cationii $K^+$ şi D2EHPA, cel puţin la suprafaţa electrodului. Sarcina pozitivă a acestor asociaţii determină o adsorbţie mai puternică decît în cazul moleculelor neutre.

În soluţii conţinînd cantităţi mici de MIBK, aceasta se adsoarbe în zona potenţialului sarcinii nule (fig. 2, curbele 2, 3). La concentraţii mai mari (curba 4), maximul este deplasat cu 0,1 V spre

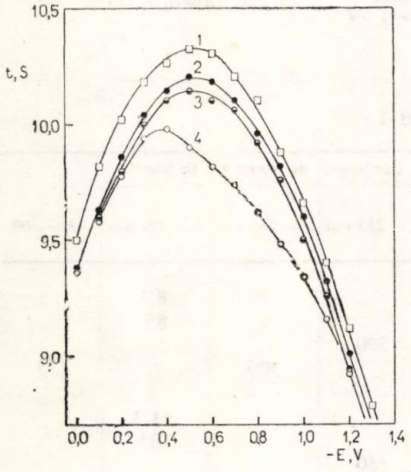



Fig. 2. Curbe timp de picurare — potenţial pentru soluţii conţinînd MIBK. $KNO_3$, 0,1 M; MIBK:
*(1)* 0; *(2)* 1; *(3)* 3,2; *(4)* $5{,}5 \times 10^{-2}$ M.

valori mai pozitive, iar ramura catodică a curbei este coborîtă în mod sensibil. Micşorarea considerabilă a tensiunii superficiale în aceste condiţii poate fi urmarea atracţiei reciproce între moleculele de cetonă din stratul adsorbit, acest tip de interacţiune fiind semnalat şi în cazul altor cetone [6].

O comportare deosebită prezintă soluţiile ce conţin ambii agenţi de extracţie studiaţi. În figura 3, curba 4 corespunde unei astfel de soluţii. Curbele 2 şi 3 s-au obţinut cu soluţii conţinînd numai D2EHPA, respectiv MIBK, în concentraţii egale cu cele din soluţia corespunzătoare curbei 4. Se observă că cei doi compuşi prezenţi simultan în soluţie

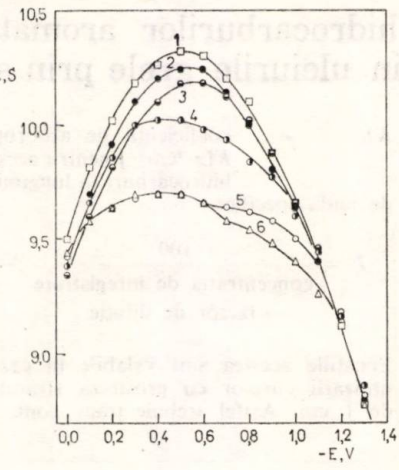



Fig. 3. Curbe timp de picurare — potenţial pentru soluţii conţinînd D2EHPA şi MIBK (conform tabelului). $KNO_3$, 0,1 M.:

| Curba | *1* | *2* | *3* | *4* | *5* | *6* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MIBK, M | 0 | 0 | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 0 | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ |
| ml soluţie saturată D2EHPA la 10 ml soluţie | 0 | 1 | 0 | 1 | 5 | 5 |

provoacă o scădere mai mare a tensiunii superficiale decît fiecare în parte. Acest efect combinat se produce într-un domeniu de potenţiale relativ larg, în zona potenţialului sarcinii nule. Maximul curbei *4* este uşor deplasat spre valori mai pozitive în raport cu maximele curbelor *1*, *2* şi *3*, ceea ce indică o adsorbţie mai puternică pe ramura catodică.

În cazul unei concentraţii mai mari a D2EHPA, situaţia este puţin diferită (fig. 3, curba *6*). Efectul combinat al celor doi compuşi se manifestă numai la potenţiale mai negative decît −0,6 V. Între 0 şi −0,6 V curba obţinută în prezenţa ambilor compuşi coincide cu cea dată de soluţia ce conţine numai D2EHPA (curba *5*).

Pentru interpretarea comportării soluţiilor conţinînd MIBK şi D2EHPA se pot considera trei modele posibile:

1. Unul dintre compuşi are proprietăţi tensioactive mult mai puternice decît celălalt. În acest caz se adsoarbe exclusiv surfactantul mai puternic, şi prezenţa surfactantului mai slab nu afectează cu nimic alura curbei. Datele din figura 3 arată că acest model nu este valabil pentru sistemul studiat.

2. Ambii surfactanţi au proprietăţi tensioactive apropiate şi se pot adsorbi simultan, fără a interacţiona în stratul adsorbit. Curba timp de picurare — potenţial obţinută în prezenţa ambilor surfactanţi ar trebui să aibă o poziţie intermediară, între cele date de fiecare surfactant singur, ceea ce nu corespunde cu datele din figura 3.

3. Cei doi surfactanţi formează asociaţii moleculare care se adsorb mai puternic decît fiecare component în parte. Ca urmare, curba este situată sub curbele obţinute în soluţii conţinînd numai unul din surfactanţi. Astfel se explică poziţia curbei *4* din figura 3, în raport cu curbele *2* şi *3*. Asociaţiile moleculare MIBK-D2EHPA se adsorb mai puternic la potenţiale mai negative decît potenţialul sarcinii nule; în acest domeniu ele pot substitui moleculele de D2EHPA în stratul adsorbit (fig. 3, curba 6). Între 0 şi −0,6 V D2EHPA se poate adsorbi mai puternic decît asociaţiile MIBK-D2EHPA, ceea ce duce la suprapunerea curbelor 5 şi 6 în acest domeniu.

Rezultatele acestui studiu demonstrează posibilitatea evidenţierii şi caracterizării unor interacţiuni moleculare între agenţii de extracţie, la interfaza electrod de mercur—soluţie apoasă. Detectarea unor interacţiuni de acelaşi tip în volumul soluţiei necesită corelarea datelor de electrosorbţie cu date asupra unor proprietăţi ale soluţiilor apoase conţinînd extractanţi. Totuşi, în măsura în care interacţiunea mercur—moleculă adsorbită nu este importantă, studiile de electrosorbţie pot furniza informaţii asupra interacţiunilor posibile între moleculele extractanţilor în stratul dublu—electric ce apare la interfaza soluţie organică-soluţie apoasă. În acest context se întrevăd posibilităţi de aplicare a studiilor de electrosorbţie în cercetările asupra efectelor sinergice. Datele din literatură asupra electrosorbţiei în soluţii conţinînd mai mulţi surfactanţi, [7—11] constituie o bază pentru studii de acest fel în soluţii care conţin agenţi de extracţie.

**Bibliografie**


1. BREYER, B. şi BAUER, H. H., Alternating Current Polarography and Tensammetry, Interscience Publishers, New-York, 1963.
2. BAUER, H. H., HERMAN, P. J. şi ELVING, P. J., Modern Aspects of Electrochemistry, B.E. Conway, J.O'M. Bockris ed., Butterworths, London, nr. 7, 1972, p. 143.
3. BARRADAS, R. G. şi KIMMERLE, F. M., Can. J. Chem., **45**, 1967, p. 109.
4. PARSONS, S. şi SYMONS, P. C., Trans. Faraday Soc., **64**, 1968, p. 1077.
5. PULIDORI, F., BORGHESINI, G., PEDRIALI, R. şi BIGHI, C., Ann. Chim. (Roma), **65**, 1975, p. 581.
6. GUSAKOVA, O. YU., DAMASKIN, B. B. şi FEDOROVICH, N. V., Elektrokhimiya, **9**, 1973, p. 1134.
7. GUPTA, S. L. şi SHARMA, S. K., Electrochim. Acta, **10**, 1965, p. 151.
8. GUPTA, S. L., SHARMA, S. K. şi SONI, R. N., Electrochim. Acta, **10**, 1965, p. 549.
9. ARAKELYAN, R. A. şi TEDORADZE, G. A., Elektrokhimiya, **4**, 1968, p. 122.
10. DYATKINA, S. L. şi DAMASKIN, B. B., Elektrokhimiya, **4**, 1968, p. 903.
11. ANSON, F. C. şi EPSTEIN, B., J. Electrochem. Soc., **115**, 1968, p. 1155.


* * *

NICOLAE MOȘESCU, GEORGE KALMUȚCHI și ILEANA PANOVICI

# Determinarea directă a hidrocarburilor aromatice monociclice, biciclice, triciclice și tetraciclice din uleiurile grele prin spectrele electronice în UV

Utilizîndu-se particularitățile spectrelor electronice în UV (coeficienți de absorbție, benzi caracteristice, efecte datorate grupelor cromofore) au fost elaborate o serie de metode spectrale pentru determinarea directă a hidrocarburilor aromatice din uleiuri [1–6] în special cele ușoare, medii în care au fost determinate hidrocarburi aromatice monociclice, biciclice și triciclice.

Continuîndu-se cercetările, în această lucrare se prezintă o metodă directă pentru determinarea și a hidrocarburilor tetraciclice. Pentru aceasta s-au separat cromatografic fracțiuni de hidrocarburi aromatice monociclice, biciclice, triciclice și tetraciclice din uleiuri grele de diferite proveniențe. Cu acestea s-au stabilit coeficienții de absorbție $K$ în $g^{-1}cm^{+2}$ prin trasarea spectrelor electronice în domeniul 200–350 nm în *n*-heptan spectral pur. Probele au fost înregistrate în concentrații de 0,02 g/100 ml *n*-heptan pentru hidrocarburi monociclice, 0,002 și 0,0002 g/100 ml *n*-heptan pentru hidrocarburi biciclice și 0,0002 g/100 ml *n*-heptan pentru hidrocarburi triciclice și tetraciclice.

S-au utilizat următoarele benzi analitice:

- monociclice $\lambda = 278-280$ nm;
- biciclice $\lambda_1 = 230$ nm; $\lambda_2 = 278-280$ nm;
- triciclice $\lambda = 255$ nm;
- tetraciclice $\lambda = 265$ nm.

Determinarea cantitativă a acestor clase de hidrocarburi aromatice se face utilizîndu-se următoarele relații:

$$\%C_{\text{biciclice}} = \frac{A_{230\text{ nm}}}{K_{Bi\,(230\text{ nm})}} xF$$

$$\%C_{\text{triciclice}} = \frac{A_{255\text{ nm}}}{K_{Tri(255\text{ nm})}} xF$$

$$\%C_{\text{tetraciclice}} = \frac{A_{265\text{ nm}}}{K_{\text{Tetra }(265\text{ nm})}} xF$$

Pentru hidrocarburile aromatice monociclice trebuie să se țină seama că la $\lambda = 278-280$ nm absorb și aromaticele biciclice, deci:

$$A_{278-280\text{ nm}} = A_{\text{monociclice}} + A_{\text{biciclice}}$$

$$A_{\text{monociclice}} = C_{\text{monociclice}} \times K_{\text{monociclice}}$$

$$A_{\text{biciclice}} = C_{\text{biciclice}} \times K_{\text{biciclice}}$$

cum $C_{\text{biciciice}}$ este cunoscut rezultă:

$$\%C_{\text{Monociclice}} = \frac{A_{278-280\text{ nm}} - K_{\text{biciclice}} \cdot C_{\text{biciclice}}}{K_{\text{mono}(280\text{ nm})}} xF$$

unde:

$A\lambda_i$ reprezintă absorbanțele la lungimile de undă specifice hidrocarburilor aromatice monociclice, biciclice, triciclice, tetraciclice;

$K\lambda_i$ — coeficienții de absorbție $K[g^{-1}cm^{+2}]$ pentru aceste hidrocarburi la lungimile de undă specifice.

$$F = \frac{100}{\text{concentrația de înregistrare}} \rightarrow$$

$\rightarrow$ factor de diluție

Ecuațiile acestea sînt valabile în cazul utilizării cuvelor cu grosimea stratului de 1 cm. Astfel trebuie ținut cont în ecuațiile respective de grosimea stratului. Se înțelege că în cazul uleiurilor provenite din țițeiuri diferite este necesar să se determine coeficienții de absorbție respectivi pe fracțiunile separate cromatografic, așa cum s-a arătat mai înainte.

În tabelul 1 se prezintă acești coeficienți pentru uleiurile grele din țițeiuri de diverse proveniențe.

Pentru măsurarea absorbanței s-a utilizat metoda liniei de bază ilustrată în figura 1, unde se prezintă spectrul

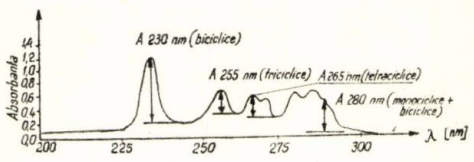



Fig. 1 Tehnica liniei de bază în măsurarea absorbției

**Tabelul 1**

| Ulei | Țiței de proveniență | Hidrocarburi aromatice | Coeficienți de absorbție $[g^{-1}cm^{+2}]$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\lambda = 230$ nm | $\lambda = 255$ nm | $\lambda = 265$ nm | $\lambda = 278$ nm | $\lambda > 300$ |
| 1 | Naftenic | Monociclice | | | | 8,5 | |
| | | Biciclice | 1500 | | | 85 | |
| | | Triciclice | | 590 | | | |
| | | Tetraciclice | | | 500 | | 35 |
| 2 | Parafinos | Monociclice | | | | 11,3 | |
| | | Biciclice | 1750 | | | 105 | |
| | | Triciclice | | 750 | | | |
| | | Tetraciclice | | | 670 | | 57 |
| 3 | Asfaltos | Monociclice | | | | 10,3 | |
| | | Biciclice | 1680 | | | 96 | |
| | | Triciclice | | 930 | | | |
| | | Tetraciclice | | | 565 | | 53 |

**Tabelul 2**

ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

| Nr. determinării | $Yi$(%g aromatice din ulei) | $Yi-m$ | $(Y_i-m)^2$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 21,4 | − 0,07 | 0,005 |
| 2 | 21,7 | + 0,23 | 0,053 |
| 3 | 21,8 | + 0,33 | 0,109 |
| 4 | 21,9 | + 0,43 | 0,185 |
| 5 | 20,9 | − 0,57 | 0,325 |
| 6 | 20,8 | − 0,67 | 0,449 |
| 7 | 21,6 | + 0,13 | 0,017 |
| 8 | 21,5 | + 0,03 | 0,0009 |
| 9 | 21,4 | − 0,07 | 0,005 |
| 10 | 21,7 | + 0,23 | 0,053 |

$$m = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{10} Y_i; \qquad m = 21{,}47$$

$$\sigma = S = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{10}(Y_i - m)^2}$$

$$\sigma = S = 0{,}365$$

abaterea-standard

$$\sigma\% = \frac{100S}{m}; \qquad \sigma\% = 1{,}65$$

coeficientul de variație

electronic în UV al unui ulei greu, înregistrat ca atare, de concentrație 0,001 g/100 ml *n*-heptan spectral pur.

Performanțele metodei depind de acuratețea separărilor cromatografice. Ea poate fi apreciată în urma aplicării unei statistici și anume calculîndu-se abaterea-standard a metodei, care este de 0,365 și coeficientul de variație de 1,65% (tabelul 2).

De asemenea s-a calculat și intervalul de încredere pentru o probabilitate a rezultatului de 95% și s-a găsit (21,47 ± ± 0,260).

Avantajele metodei elaborate sînt:

— durata rapidă de circa 20 de min;

— analiza implică o simplă diluare a uleiului urmată de înregistrare și calculul după relațiile din text;

— materialul din care sînt confecționate cuvele de absorbție și anume cuarțul, elimină orice precauții în legătură cu natura probelor (acidă, bazică, umedă, uscată);

— repetabilitatea rezultatelor este foarte bună, confirmată de analiza statistică;

— posibilitatea de a compara direct uleiuri între ele, pe spectrometru.

Spectrele electronice au fost obținute cu un spectrofotometru SP-800 D Unicam cu rezoluție 0,5.

## Concluzii

Utilizînd particularitățile spectrelor electronice în UV (coeficienți de absorbție, benzi de absorbție) a fost elaborată o metodă directă de determinare a hidrocarburilor monociclice, biciclice, triciclice și tetraciclice din uleiurile grele.

Analiza statistică a datelor experimentale, abaterea-standard 0,365 și coeficientul de variație 1,65%, arată că metoda permite obținerea de rezultate bune.


**Bibliografie**

1. SIRIUK, A. G., ZIMINA, K. I., Himia i tehnologia topliv i masel, 5, 1962, p. 23.
2. BALINT, T. Acta Chim. Hung. 35, 1963, p. 391.
3. MUNTEAN, I., MOȘESCU, N., POPESCU, R. STEJARU, D. Al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, vol. I, 61/62—61/66, București, 1970.
4. MOȘESCU, N. A 4-a Conferință Republicană de chimie fizică generală și aplicată. Volum cu rezumate VII-11, București, 1974, p. 225.
5. MOȘESCU, N., KALMUȚCHI, G., STEJARU, D. Rev. Chim. nr. 2, 1975, p. 164.
6. MOȘESCU, N., Rev. Chim. 3, 1975, p. 342


* * *


D. S. THAKUR, S. P. MATHUR, S. BATEJA și C. S. BHANDARI*


# Studiu spectrofotometric asupra complecșilor Ti(IV) cu sarea de sodiu a acidului N-(*o*-carboxibenzoil)-N-fenilhidroxilamină

Aplicațiile analitice ale N-benzoil-N-fenilhidroxilaminei (BFHA) sînt binecunoscute [1—5]. Avînd în vedere proprietățile foarte interesante ale BFHA, s-a considerat utilă prepararea și studierea derivatului său carboxilic. Sarea de sodiu a acidului N-(*o*-carboxibenzoil) N-fenilhidroxilamină (CBFHA) a fost studiată ca reactiv spectrofotometric pentru unele metale [6, 4]. Această comunicare se referă la investigarea spectrofotometrică a complecșilor de Ti(IV) cu CBFHA, la diferite aciditați. S-a stabilit existența complecșilor 1:2 și 1:3 (metal: ligand) în funcție de *p*H. În lumina celor arătate, s-a cercetat în ce măsură reactivul este adecvat microdeterminării analitice a titanului.

## Partea experimentală

Reactivul (CBFHA) a fost preparat după metoda descrisă de către M a t h u r [6]. S-a preparat o soluție conținînd titan (1,64 mg/ml) de la oxalat de titanil-potasiu (reactiv de analiză); soluția a fost standardizată. Toate substanțele utilizate au fost de puritate analitică. Pentru măsurarea absorbțiilor s-a folosit un spectrofotometru Beckmann, model DU iar *p*H-ul a fost măsurat cu un *p*H-metru tip Cambridge.

O soluție conținînd titan ($5{,}943 \cdot 10^{-5}$M), adusă la *p*H-ul dorit, a fost introdusă într-o pîlnie de separare de 100 ml. S-a adăugat apoi soluția de reactiv (0,062 M) în cloroform și amestecul a fost agitat cu grijă timp de 15 min. Stratul neapos de culoare portocalie a fost colectat într-un mic pahar. Extracția a fost repetată cu porțiuni de cloroform de cîte 5 ml. Extractul combinat a fost diluat cu cloroform pînă la 25 ml iar absorbția a fost măsurată la 360 și 375 nm.

**Tabelul 1**

CONSTANTELE DE STABILITATE PARȚIALE ALE COMPLECȘILOR DE TITAN LA 25±1°C

| Metoda | Pentru 1:2 (metal: ligand) | | | Pentru 1:3 (metal: ligand) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | log $k_1$ | log $k_2$ | log $\beta_2$ | log $k_1$ | log $k_2$ | log $k_3$ | log $\beta_3$ |
| Leden [8], | 2,53 | 3,16 | 5,69 | 2,78 | 2,14 | 2,92 | 7,84 |
| Yatsimirski [9], | 2,98 | 3,03 | 6,01 | 2,64 | 2,32 | 3,16 | 8,12 |
| Harvey-Manning [10], | — | — | 5,83 | — | — | — | 7,98 |

## Rezultate și discuții

Datorită faptului că reactivul are o slabă absorbție în jur de 360—375 nm, toate măsurătorile de absorbție au fost făcute față de o probă-oarbă cu reactiv (cu HCl—6N) la 375 nm.

Măsurătorile de absorbție asupra diverselor soluții (atît metoda Job cît și metoda rapoartelor molare) la 360 și 375 nm au arătat că complecșii 1:2 și 1:3 (metal: ligand) predomină în domeniile de aciditate de 3—6,5 N și respectiv 7,5—10 N HCl.

Sistemele urmează legea Beer în domenii de concentrație, evaluate din curba Ringbon și găsite a fi 3,8 p.p.m. la 6N HCl. Absorbția molară a complecșilor, calculată din legea Beer la 6N (375 nm) este $(1{,}8 \pm 0{,}02) \cdot 10^3$ mol$^{-1}$cm$^{-1}$. Sensibilitatea (după Sandell este 0,026 μg cu 6N HCl). Reactivul este deci mai sensibil decît cel descris de Mathur.

Cantități moderate de ioni asociați de obicei titanului nu interferă în determinare. Cu toate acestea, Fe(III), V(V), U(VI), Os(VIII) intervin în determinare. În consecință reactivul poate fi folosit pentru microdeterminarea titanului.

Urmînd metoda lui Y a t s i m i r s k i 8, s-au calculat constantele parțiale ($k_1$, $k_2$ și $k_3$) de formare a sistemului 1:3, prin rezolvarea ecuației polinomiale de gradul patru în $k_2$. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.


**Bibliografie**

1. SHOME, S. C., Analyst, 75, 1950, p. 27.
2. ALIMARIN, I. P., SUDAKOV, F. P. și GOLOVKIN, B. C., Russian Chem. Reviews, 31, 1962, p. 466.
3. MACDONALD, A. M. G. Ind. Chemistry. 36, 1960, p. 512.
4. BHARGAVA, S. P. și SOGANI, N. C. Inst, chemists, 4, 1971, p. 159.
5. AGARWAL, Y. K., MARU, P. C., SHARMA, T. P. și PATKE, S. Z. analyt. chem., 276, nr. 4, 1975, p. 300.
6. MATHUR, S. P. BHANDARI, C. S. și SOGANI, N. C., Rev. Latinoamer. Quim., 7, 1976, p. 63.
7. LEDEN, I., Z. phys. chem., 188, 160, 1941.
8. YATSIMIRSKI, K. B. și FEDOROVA, T. I. Jurnal Neorg. himii, 1, 2310, 1956, p. 2 310.
9. HARVEY, A. E. și MANNING, D. L., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 4 744.



* Departamentul de chimie al Universității din Rajasthan, Jaipur, India.


* * *

# noutăți pe meridiane

## • conjunctură economică

### Tendințe în fabricarea și utilizarea îngrășămintelor lichide

Una dintre principalele teme ale celei de-a doua Conferințe internaționale asupra îngrășămintelor, care a avut loc la Londra în luna decembrie a anului 1978, au constituit-o producția și folosirea îngrășămintelor lichide.

Din numeroasele comunicări prezentate cu acest prilej se desprind următoarele tendințe în fabricarea și utilizarea îngrășămintelor lichide:

Acestea sînt folosite pe scară largă în agricultura din S.U.A. și au început să cîștige tot mai mult teren în agricultura Danemarcei, Canadei, Angliei, Franței, Belgiei, Mexicului și Olandei. Alte țări, ca Uniunea Sovietică, Japonia, India, Suedia, Columbia, precum și unele țări sud-americane au devenit în ultimul timp tot mai mult interesate în utilizarea îngrășămintelor lichide, datorită avantajelor pe care le prezintă, atît în transportul lor cu mijloace convenționale, cît și în depozitarea lor în rezervoare din oțel carbon.

În ceea ce privește aplicarea îngrășămintelor lichide pe terenurile de cultură, acestea pot fi amestecate cu apa de irigație și răspîndite sub această formă, sau, în cazul culturilor neirigate, pot fi amestecate cu soluțiile de erbicide sau de insecticide și pulverizate pe sol odată cu acestea.

Îngrășămintele lichide fiind păstrate la presiunea atmosferică, nu prezintă pericolul exploziei pe care îl prezintă amoniacul lichid sau în soluție.

Ca urmare a punerii la punct a procedeelor de obținere a acidului superfosforic pe scară largă industrială, a devenit posibilă fabricarea de îngrășăminte lichide cu o concentrație ridicată în elemente nutritive de tipul superfosfaților de amoniu (10−34−0 sau 11−37−0), care pot fi depozitate și aplicate pe sol cu multă ușurință. În cazul terenurilor neirigate, nu se folosesc utilaje destinate pulverizării de soluții de insecticide, întrucît îngrășămintele lichide N: P se prezintă sub formă de soluții limpezi. Astfel de soluții au, însă, un conținut foarte redus de potasiu. Pentru obținerea unor îngrășăminte cu un conținut ridicat de potasiu se folosesc soluții saturate, în care se mențin în suspensie cristale de îngrășăminte, motiv pentru care această grupă de îngrășăminte este denumită „îngrășăminte în suspensie".

Toate aceste avantaje au dus în ultimii ani la creșterea utilizării îngrășămintelor lichide în S.U.A. într-un ritm de patru ori mai mare comparativ cu amoniacul anhidru sau îngrășămintele solide.

În comparație cu îngrășămintele solide, cele lichide în soluție costau inițial cu circa 30% mai mult pe unitatea de element nutritiv, dar avantajele manipulării, depozitării și distribuirii acestora și obținerea unor sporuri de recoltă corespunzătoare compensau costurile inițiale mai mari. Noile procedee de fabricare a îngrășămintelor în suspensie au eliminat acest dezavantaj, îngrășămintele lichide fiind în prezent mai ieftine decît cele solide.

Costul îngrășămintelor fluide în suspensie de tipul 10−34−0 este în prezent cu 8% mai mic decît cel al îngrășămintelor solide în vrac de tipul 10−34−0 și cu peste 30% mai mic decît cel al îngrășămintelor solide 10−34−0 realizate cu ajutorul acidului superfosforic, în cazul în care se folosesc ca materii prime fosfatul monoamonic, amoniacul anhidru, apa și argila, ca agent de suspendare. În cazul îngrășămintelor fluide în suspensie de tipul 14−14−14, costul acestora este cu 20% mai mic decît al îngrășămintelor lichide în soluție de același tip obținut prin procedeele convenționale și cu 10% mai ieftin decît al celor solide.

În Republica Federală Germania prin reorganizarea, atît a industriei de îngrășăminte chimice, cît și a agriculturii, s-au creat în ultimii ani condiții favorabile producerii și utilizării de îngrășăminte cu azot lichide. Din analizele economice efectuate, a rezultat că soluțiile de azotat de amoniu-uree (UREAN) sînt mai avantajoase din punct de vedere economic decît amoniacul lichid sau soluțiile amoniacale. În prezent, în unele zone, consumul de UREAN a depășit 30% din consumul total de îngrășăminte cu azot.

Depozitarea soluțiilor de azotat de amoniu-uree diferă în R.F.G. de alte țări, întrucît reglementările în vigoare prevăd fabricarea de recipienți cu pereții dubli. Chiar și în această situație, costul depozitării kilogramului de azot este mai mic în cazul îngrășămintelor lichide, comparativ cu cele solide.

În general, soluțiile de azotat de amoniu-uree se pulverizează odată cu agenții de protecția plantelor în aceleași utilaje, eliminîndu-se astfel o operație suplimentară de distribuire. În Franța, îngrășămintele lichide au început să fie utilizate din anul 1961. În prezent, se produc îngrășăminte lichide limpezi de tip NP și îngrășăminte lichide în suspensie de tip NPK. Tehnologiile folosite inițial au fost substanțial îmbunătățite noile procedee de fabricare a îngrășămintelor lichide în soluție, fiind livrate și Uniunii Sovietice. În Mexic, pe baza studiilor efectuate, îngrășămintele lichide pot fi folosite în condiții avantajoase pe circa 4,8 mil. ha. În prezent, singurul îngrășămînt lichid folosit este soluția amoniacală, dar se prevede ca în următorii 5 ani, ca urmare a dezvoltării producției de acid fosforic pe baza zăcămintelor proprii de fosfați din California, să se dezvolte producția de îngrășăminte complexe lichide.

În Anglia, utilizarea îngrășămintelor lichide a început în urmă cu zece ani, cele mai solicitate fiind pînă în prezent îngrășămintele lichide limpezi.

În ultimul timp a început să se fabrice și îngrășăminte lichide în suspensie, extinderea utilizării acestora prevăzîndu-se a avea loc în următorii ani.

În Italia, compania Montedison, produce atît îngrășăminte lichide limpezi, cît și în suspensie. Recent aceasta și-a dezvoltat producția de îngrășăminte lichide în suspensie de tip NPK pe bază de ortofosfați. Întrucît consumul de îngrășăminte lichide are un caracter sezonier, noile instalații au fost astfel concepute încît să realizeze o producție orară maximă cu o investiție specifică minimă. Instalațiile sînt astfel concepute încît să poată folosi ca sursă de fosfor acidul fosforic sau fosfatul de amoniu, sau ambele produse în amestec. În R. S. Cehoslovacă, s-a inițiat încă din anul 1970 un amplu program de cercetare pentru stabilirea eficienței economice și a tehnologiilor de fabricare, de depozitare și de aplicare în sol a îngrășămintelor lichide. Deocamdată se folosesc numai soluții amoniacale cu 28−30% N, care se produc în patru instalații, fiecare avînd o capacitate de producție de cîteva zeci de mii de tone anual. Producția de îngrășăminte complexe lichide se află în stadiu de instalație-pilot. Paralel se construiește o instalație de îngrășăminte lichide NP, iar în viitorul apropiat se prevede construirea altor noi unități de acest tip. Se studiază, de asemenea, creșterea eficienței economice a îngrășămintelor lichide în comparație cu cele solide, de fabricație curentă.

### Perspectivele evoluției producției și consumului de îngrășăminte cu azot

Cu prilejul Conferinței Asociației de cercetarea pieței produselor chimice europene, care a avut loc la Veneția în octombrie 1978, s-a prezentat un interesant studiu privind evoluția producției și consumului de îngrășăminte cu azot în țările vest-europene pînă în perioada 1990/1991. Din acest studiu se desprind următoarele:

Consumul de îngrășăminte cu azot în țările vest-europene este prevăzut a crește de la 8 mil. t N în anul 1976/1977 la circa 9 mil. t N în anul 1980/1981, la 10,6 mil. t N în anul 1985/1986 și la respectiv 12 mil. t în 1990/1991.

Consumul total de amoniac din țările vest-europene, în care sînt incluse și îngrășămintele cu azot destinate exportului, vor crește de la 12 mil. t N în 1976/1977 la peste 13 mil. t N în 1980/1981, la 15 mil. t N în 1985/1986 și, respectiv, la 17,5 mil. t N în 1990/1991.

În ceea ce privește producția de amoniac din aceleași țări, se apreciază că aceasta va crește de la 11,5 mil. t N în 1976/1977, la aproximativ 15 mil. t N în 1990/1991. Capacitatea nominală a instalațiilor de amoniac se prevede a avea aceeași dinamică de creștere, de circa 33%, respectiv de la 14 la 18,5 mil. t N/an.

Pînă în anul 1990 se apreciază că toate instalațiile de amoniac care folosesc materii prime scumpe, respectiv fracțiunile petroliere, vor fi dezafectate, datorită tendinței de creștere a prețului țițeiului, menținîndu-se în funcțiune și dezvoltîndu-se numai instalațiile ce funcționează pe bază de gaze naturale. Acest fenomen se va datora și faptului că noi mari producători de amoniac ieftin pe bază de gaze naturale, cum sînt țările din nordul Africii, din Orientul Mijlociu și Uniunea Sovietică, vor oferi amoniacul și derivatele acestora în țările vest-europene la prețuri de livrare mai mici decît costurile proprii în cazul folosirii de fracțiuni petroliere.

De altfel, un fenomen asemănător are loc în prezent în S.U.A., care a început să importe amoniac lichefiat pentru acoperirea nevoilor de îngrășăminte în loc să-l fabrice în instalațiile proprii, deși gradul de utilizare a capacităților proprii este de 60—65%, întrucît amoniacul importat revine mai ieftin decît cel produs din materii prime scumpe.

În acest context, companiile nord-americane au încheiat recent cu companiile mexicane un contract pe termen de trei ani privind livrarea a 100 000 t/an amoniac la un preț f.o.b. producător de 75—80 dolari/t, la care se mai adaugă costul transportului pe mare pînă în S.U.A., de 12 dolari/t. De asemenea, se prevede în anul 1979 importul a 1,2 mil. t amoniac din Uniunea Sovietică, la care costul transportului în vase de 12 000 m³ ajunge la 32 dolari/t.

Producția de amoniac de la noile instalații din Trinidad, de circa 165 000 t, se prevede a fi, de asemenea, preluată de S.U.A. O altă sursă importantă de aprovizionare cu amoniac mai ieftin decît cel ce se poate produce în unele din instalațiile proprii este Canada, din care în anul 1977 s-au importat circa 670 mii t.

În aceste condiții s-au închis următoarele instalații de amoniac: o instalație cu o capacitate de producție de 217 000 t/an la complexul petrochimic de la Beaumont — Texas, o instalație de 148 000 t/an de la Houston, o altă instalație cu o capacitate egală în orașul Texas.

Uniunea Sovietică, ca urmare a dezvoltării intense a capacităților de producție din ultimii ani, a devenit un important exportator de amoniac. În afară de S.U.A., Danemarca și Marocul, a devenit în acest an importator de amoniac din U.R.S.S., volumul exportului urmînd să crească în anii care urmează prin punerea în funcțiune de noi instalații.

# tehnico-științifice

## Aspecte privind poluarea atmosferei în industria chimică organică

În cadrul unui seminar care a avut loc în a doua jumătate a lunii octombrie 1978 la Szczecin, Republica Populară Polonă, sub egida Comisiei Economice Europene de pe lîngă Organizația Națiunilor Unite, cu tema „poluarea aerului de către industria chimică organică", s-au prezentat 30 de referate, din care se desprind următoarele aspecte:

— Cantitatea totală de agenți poluanți din industria chimică organică este inferioară celei din industria chimică anorganică de bază.

— În comparație cu $SO_x$, $NO_x$ sau alte gaze eliminate în atmosferă, în industria chimică organică au fost mai puțin studiate din punct de vedere ecologic. Datorită acestei situații, s-a ajuns ca, în unele cazuri, anumiți agenți poluanți organici să fie mult mai periculoși pentru mediul înconjurător și, în special, pentru om, decît s-a apreciat inițial pe baza datelor furnizate de publicațiile tehnice și medicale.

— După industria energiei și a metalurgiei, industria chimică este al treilea mare producător de agenți ce poluează atmosfera.

— Pe baza unor recente date publicate în Republica Populară Polonă, în tabelul 1 se indică proporția principalilor agenți poluanți din industria chimică ce se elimină în atmosferă, precum și limitele maxime de concentrații tolerate.

— În afara agenților poluanți eliminați în atmosferă, industria chimică consumă o parte din aerul atmosferic, fie pentru combustii, fie pentru oxidări, numeroase produse chimice necesitînd mult aer pentru reacții. Conform unor estimări recente, consumul de aer exprimat în tone pentru o tonă produs finit, la cîteva produse chimice, este următorul:

Tabelul 1

| Poluanți gazoși | Concentrația tolerată, mg/m³ | | |
|---|---|---|---|
| | % | în perioada de 20 min | pe zi |
| Bioxid de sulf | 48,0 | 0,9 | 0,35 |
| Acid sulfuric (ceață) | 3 | 0,3 | 0,1 |
| Oxizi de azot | 7 | 0,6 | 0,2 |
| Monoxid de carbon | 16 | 3,0 | 1,0 |
| Hidrogen sulfurat | 1,5 | 0,06 | 0,02 |
| Sulfură de carbon | 3 | 0,045 | 0,015 |
| Fluor | 0,5 | 0,03 | 0,01 |
| Hidrocarburi | 16 | 2,0 | 1,0 |
| Diverse | 5 | — | — |

| | |
|---|---|
| gaze de sinteză | 4,0 |
| acid clorhidric | 10,0 |
| anhidridă ftalică | 5,0 |
| negru de fum | 22,0 |

Aceste consumuri pot fi reduse cu 80% prin înlocuirea aerului cu oxigen, dar o asemenea soluție necesită practic adaptarea tuturor instalațiilor existente la noile condiții de funcționare cu investiții specifice mult mai mari în comparație cu cele existente;

— Un mijloc mai realist și mai eficace de reducere a noxelor gazoase în industria chimică constă în reciclarea acestora, în reducerea cantităților de subproduse sau în utilizarea acestora. În industria chimică, valorificarea subproduselor este o preocupare veche, dar pînă nu de mult rentabilitatea constituia unicul criteriu de valorificare a acestora. În prezent, la aceasta se mai adaugă și necesitatea imperioasă de a preveni poluarea mediului înconjurător, necesitate care, în majoritatea cazurilor, duce la creșterea costurilor de fabricație. Pe planul fiecărei economii naționale, în țările industrializate costul prevenirii degradării mediului înconjurător reprezintă, în medie, 1% din produsul național brut. La nivelul anului 1975, acesta reprezenta 1,6% în S.U.A., 1,8% în R. F. Germania, 0,6% în Italia, peste 2,2% în Japonia și peste 0,7% în Suedia. Cheltuielile privind combaterea poluării mediului înconjurător reprezintă 20—30% din cele afectate anual educației sau sănătății publice.

— În prezent în industria chimică organică investițiile acordate pentru combaterea poluării sînt încă mai mici, în cifre absolute, decît cele acordate industriei de intermediari anorganici și încă insuficiente din următoarele motive:

— efluenții gazoși produși de industria chimică organică sînt foarte diferiți, fiecare dintre ei fiind eliminați în cantități relativ mici;

— un anumit număr de noxe nu sînt suficient studiate, iar efectul asupra sănătății omului nu este bine precizat;

— fiecare poluant organic necesită măsuri particulare de combatere, situație în care volumul investițiilor și costurile de producție cresc, iar dacă produsele se fabrică în instalații de capacități reduse creșterea costurilor ridică problema eficienței instalației;

— spre deosebire de sectorul anorganic, în sectorul organic se elimină efluenți care pot avea efecte de lungă durată asupra sănătății omului (cancer, modificări ereditare, defecte congenitale etc.). În industria de materiale plastice, principalele surse de poluare a atmosferei sînt monomerii, solvenții, plastifianții și diverse hidrocarburi, atît în timpul fabricației, cît și în timpul prelucrării și depozitării lor. Pe baza datelor furnizate de S.U.A., emisiunile medii în industria de materiale plastice sînt de 2,5—5 kg/t produs. Aceste emisiuni ating 17,5 kg/t prin emisiuni de praf în producția de policlorură de vinil și 5,5 kg/t efluenți gazoși. În cazul altor materiale plastice, volumul emisiunilor de noxe este în general mai redus. Astfel, în cazul producției de polipropilenă emisiunile sînt de 1,5 kg/t produse solide și de 0,35 kg/t efluenți gazoși. Aceste cifre sînt în prezent reduse, ca urmare a măsurilor ferme luate în ultimii ani de către organismele de specialitate din țările industrializate.

Începînd din anul 1975, o nouă reglementare pentru landul Renania de Nord — Westfalia din Republica Federală Germania indică drept concentrație maximă admisibilă de clorură de vinil monomer în atmosfera zonei de lucru 5 p.p.m., față de 50 p.p.m., cît era plafonul admis pînă atunci. În alte regiuni industriale se admit temporar concentrații mai mari, dar numai pentru instalațiile existente, în noile instalații nefiind permisă depășirea limitei de 5 p.p.m.

În cadrul unei conferințe organizate de Federația britanică de materiale plastice, s-a afirmat că principala etapă de producție în care există un pericol este cea a prelucrării pulberilor de policlorură de vinil, în special la cald. Cu același prilej s-a comunicat și faptul că, potrivit datelor din anul 1975, conținutul mediu de monomer în polimer, în cazul principalelor produse din policlorură de vinil în timpul utilizării a fost următorul:

| | |
|---|---|
| — în polimerul destinat prelucrării | sub 200 p.p.m. |
| — în peretele flaconului prelucrat | 5 p.p.m. |
| — în foi rigide | 5 p.p.m. |
| — în copolimerii destinați prelucrării | 300 p.p.m. |
| — în foi de copolimeri | sub 20 p.p.m. |
| — în polimerii destinați extruderii | 400 p.p.m. |
| — în filme extruse | sub 0,5 p.p.m. |

Tot pe baza determinărilor efectuate în anul 1975 a rezultat următorul conținut de clorură de vinil monomer în atmosfera instalațiilor de prelucrare a policlorurii de vinil (în p.p.m. volum):

**Tabelul 2**

| Locul de lucru | Limite | Medie |
|---|---|---|
| Magazii de polimeri | 2—17 | 2 |
| Utilaje de amestecare la rece | 2—3 | 2 |
| Amestecătoare rapide | 2—53 | 3 |
| Malaxoare Bambury | 2—13 | 2 |
| Malaxoare laminor duro | 2 | 2 |
| Malaxoare de paste | 2—16 | 2 |
| Calandre | 2—3 | 2 |
| Utilaje pentru acoperirea țesăturilor și a hîrtiei | 2—5 | 2 |
| Extrudere de tuburi | 2—7 | 2 |
| Extrudere de cabluri | 2—4 | 2 |
| Mașini de injecție | 2—4 | 2 |
| Sudură de PVC | 2 | 2 |
| Formare sub vid | 2 | 2 |
| Suflarea flacoanelor | 1—2 | 1 |
| Extrudere de filme subțiri | 1—2 | 1 |
| Extrudere de foi rigide | 1—4 | 2 |

— dacă sînt corect fabricate, buteliile obținute prin suflare conțin sub 5 p.p.m. monomer. În folii, concentrația de monomer este de sub 15 p.p.m., iar în filmele subțiri pentru ambalaje, sub 0,5 p.p.m. În timpul unei depozitări îndelungate, cantitatea de monomer ce se poate degaja din recipiente reprezintă 1/500 pînă la 1/1000 din cea existentă în pereții acestora. Din studiile făcute rezultă că un efect cancerigen poate exista la o concentrație de aproape un milion de ori mai ridicată decît cea care se găsește în alimentele prezentate în ambalajele din policlorură de vinil. Dacă se recapitulează experiența practică acumulată în producerea și utilizarea policlorurii de vinil, se poate conclude că pericolul prezentat de concentrarea monomerului în atmosferă nu este încă definit cu precizie. De asemenea, se constată că prin toate reglementările legale apărute în majoritatea țărilor industriale, concentrația maximă admisă de monomer în atmosferă se reduce continuu în ultimii ani, această tendință apreciindu-se că se va menține și în viitor.

Concluziile legate de toxicitatea clorurii de vinil sînt în mare măsură valabile și pentru alți polimeri care conțin compuși halogenați nesaturați.

## Procedeu de obținere a acidului fosforic defluorurat și a fosfaților de calciu

Societatea americană Occidental Chemical Co. din Houston a studiat și a pus la punct un procedeu nou de defluorurare a acidului fosforic de cale umedă și de fabricare a fosfaților de calciu utilizați ca adaos în hrana animalelor. În principal, acesta constă din următoarele faze mai importante: acidul fosforic cu 50—54% $P_2O_5$ și circa 1% F se dozează continuu într-un reactor concomitent cu silice și vapori de apă. Reacția are loc la temperatură ridicată, fluorul trecut în gaze recuperîndu-se în scrubere ca $H_2SiF_6$ soluție.

Acidul fosforic astfel defluorurat, cu un raport fluor: fosfor de 1:100, este introdus într-un vas de reacție o dată cu carbonat de calciu fin măcinat. În funcție de raportul dintre reactanți, se poate obține fosfat monocalcic (21% fosfor) sau fosfat dicalcic (18,5% fosfor).

Fosfații obținuți se granulează, se usucă, se răcesc, după care se macină. Materialul fin se recirculă la granulare, iar produsul finit se depozitează în vrac.

Consumurile specifice pentru o tonă de produs sînt următoarele:

| | Fosfat monocalcic | Fosfat dicalcic |
|---|---|---|
| Acid fosforic 54%, kg $P_2O_5$ | 489 | 430 |
| Silice reactivă, kg $SiO_2$ | 8,3 | 7,3 |
| Carbonat de calciu, kg | 380—455 | 480—575 |
| Vapori, kg | 88 | 75 |
| Energie electrică, kWh | 110 | 70 |
| Energie calorică, kcal | 600 000 | 300 000 |
| Apă, $m^3$ | 20 | 10 |

## Scruber ce combină precipitarea electrostatică cu spălarea umedă

Societatea Ceilcote din Berea, Ohio, a elaborat un nou sistem de purificare a gazelor de praf și de picăturile de soluție antrenate, fără consum mare de energie, denumit spălare umedă ionizantă (Ionizing Wet Scrubber — IWS). Acesta poate fi utilizat într-o mare varietate de cazuri, în special pentru reținerea, în condiții de coroziune, a particulelor submicronice, a ceței și a gazelor. Una dintre aceste aplicații o constituie industria acidului fosforic și a îngrășămintelor, de exemplu pentru reținerea tetrafluorurii de siliciu, a acidului fluorhidric, a ceții de acid fosforic și a prafului.

La intrarea în scruber, particulele solide se încarcă electrostatic cu ajutorul unui curent electric de voltaj ridicat și sînt colectate de către electrozi, acestea spălîndu-se continuu cu apă pentru a evita acumularea de material solid. În această zonă a scruberului se separă particulele submicronice. În continuare curentul de gaze trece în cea de-a doua zonă a scruberului, unde soluția de spălare de compoziție variabilă, în funcție de natura impurităților, se stropește pe un strat de umplutură, tip Tellerette.

Particulele antrenate sînt recuperate din curentul de gaze prin izbirea acestora de umplutură și apoi spălarea lor de către soluție. Impuritățile gazoase sînt reținute de soluția de spălare prin combinarea următoarelor operații: difuziunea, absorbția și reacțiile chimice. Randamentul de purificare depinde de: intensitatea de stropire, mărimea stra-

tului de umplutură și compoziția soluției de stropire, care parțial se recirculă, ajungînd pînă la 99,9%.
Scruberele tip IWS sînt construite din material plastic, de obicei din poliesteri armați cu fibre de sticlă, ceea ce le face utilizabile în medii foarte corosive. De asemenea, pot fi realizate și din metal. Asemenea scrubere pot spăla 140 pînă la 1 400 $m^3$ gaze/min.

### Procedeu nou de topire a minereurilor ce conțin platină

Societatea engleză Tetronies Research and Development a elaborat un nou procedeu de topire la temperatură înaltă, cu ajutorul plasmei, a minereurilor ce conțin platină sau metale din grupa platinei.
La început procedeul a fost experimentat într-un cuptor de 300 kW. Ulterior, firma Foster Wheeler a construit la Faringdon — Anglia un cuptor mai mare de 1,4 MW. Cu ajutorul plasmei, caracteristica procedeului constă în formarea unui con stabil de temperatură înaltă (peste 20 000°C), care încălzește și topește rapid concentratul de minereu fin mărcinat. Nisipurile metalifere $UG_2$ conțin minereuri concentrate, dar din punct de vedere metalurgic ele nu se pot prelucra în vederea separării cromitei și a metalelor din grupa platinei. Un interes deosebit îl prezintă obținerea rodiului, utilizat din ce în ce mai mult pentru controlul emisiunii de $NO_x$ la autovehicule.
Acest procedeu cu plasmă poate fi utilizat și la topirea altor minereuri, ca de exemplu a celor de fier.

### Procedeul Halcon de obținere a aldehidelor nesaturate

Noua metodă constă în oxidarea în fază de vapori a olefinelor la aldehide nesaturate. Catalizatorul, format dintr-un amestec de oxizi de molibden, cobalt, fier, bismut, toriu, stibiu, siliciu, se utilizează în special pentru oxidarea propilenei și izobutilenei la acroleină și metacroleină.
De altfel, olefinele pot fi utilizate ca și un alcool. Astfel, instalația de metacrilat de metil de la Bayport — Texas utilizează ca materie primă alcoolul *terț* butilic, care este oxidat mai întîi la metacroleină și în final la acid metacrilic.

### Obținerea hidrocarburilor din deșeuri vegetale

Departamentul agriculturii din Peoria, Illinois, a elaborat un procedeu de obținere a hidrocarburilor din partea fibroase a diferitelor plante.
Acestea, întîlnite în mod obișnuit în Vestul mijlociu, sînt materii prime potențiale pentru fabricarea plastifianților, alcoolilor cu catenă lungă, terpenelor, cauciucului și altor produse chimice.

### Spume uretanice din uleiuri vegetale

Societatea engleză Camrex International din Taunton a pus la punct un procedeu care utilizează ca materie primă, la fabricarea spumelor de metan, uleiuri vegetale, în locul celor minerale. Uleiurile vegetale și acizii grași pot fi utilizați direct sau în amestec cu uleiurile minerale. Se afirmă că utilizarea acestora face procesul de fabricație mult mai flexibil, iar produsele finite au proprietăți termice și izolante mult mai bune.

## · cooperare - dezvoltare

În Olanda, la Vlaardingen, a intrat de curînd în funcțiune o instalație de fosfat monoamoniacal pulbere, cu o capacitate de 140 000 t/an, construită de Societatea Windmill Holland B.V. O mare parte din produsul finit, care se fabrică după procedeul „PhoSAI" se granulează pe aceeași platformă, restul comercializîndu-se ca atare.
În cadrul acestui combinat se produc anual 130 000 t acid sulfuric, 160 000 t $P_2O_5$ ca acid fosforic, 60 000 t $P_2O_5$ ca fosfați, aditivi pentru hrana animalelor, 40 000 t $P_2O_5$ ca superfosfat, 32 000 t superfosfat concentrat, 520 000 t fizice îngrășăminte complexe și 37 000 t N ca azotat de amoniu.
O fabrică similară de fosfat de amoniu praf, construită de aceeași firmă, este în funcțiune din 1976 la Gabes — Tunisia.

★

Societatea iugoslavă de stat Apatin a planificat realizarea unui nou combinat de îngrășăminte chimice, care urmează să intre în funcțiune la jumătatea anului 1981.

Acesta va avea în componența sa o fabrică de acid sulfuric de 360 000 t/an care va utiliza ca materie primă piritele, o instalație de acid fosforic de 120 000 t/an $P_2O_5$, care va utiliza fosforite din Tunis, acidul urmînd să fie prelucrat la fosfat mono- și diamoniacal.

★

Guvernul Olandei a aprobat societății Billiton Delfstoffnr, aparținînd grupului Royal Dutch Shell, să înceapă exploatarea minelor subterane de săruri de magneziu care se găsesc la o adîncime de 1 500 m, în zona Groningen. Aceste săruri, ce conțin clorură de magneziu alături de clorură de potasiu, vor fi prelucrate la oxid de magneziu într-o instalație de 100 000 t/an MgO care se construiește la Veendam — Olanda, în colaborare cu firma Norsk-Hydro. Aceasta din urmă va primi o parte din clorura de magneziu pe care o va utiliza la fabricarea în Norvegia a magneziului metalic.

★

Societatea Lurgi urmează să construiască o fabrică de pesticide de tip diazinon, cu o capacitate anuală de 5 000 t. Aceasta urmează să fie amplasată pe platforma de la Navoi — R.S.S. Uzbekistan, unde societatea amintită a montat și instalația de cotoran.
Produsul finit, diazinonul, un insecticid nesistemic, se utilizează la tratarea culturilor de orez, viță de vie, trestiei de zahăr, cereale, tutun, cartof etc.

★

Societatea Coppée — Rust a semnat un contract cu Phillips Petroleum în valoare de 32 mil. dolari pentru construirea unei instalații de produse organice cu sulf, care va fi amplasată pe platforma de la Tessenderlo — Belgia. Aceasta va avea o capacitate de 10 000 t/an mercaptani și sulfuri organice de la etil la dodecilmercaptani.
Intrarea în funcțiune este planificată pentru primul trimestru al anului 1980.

★

Societatea iugoslavă Fabrika Sintetickog Kaucuka u Osmivanju (FSK) a semnat un contract în valoare de 46,5 mil. DM pentru construirea unor instalații care să producă cauciuc sintetic butadien stirenic (SBR). Acestea vor fi amplasate în cadrul complexului de la Zrenjanin — Voievodina și vor produce

anual 45 000 t butadienă și 40 000 t cauciuc (SBR) aplicînd procedeul Hüls.
O mare parte din lucrările acestui proiect, care costă în total 90 mil. dolari, vor fi realizate de către firme iugoslave.
Intrarea în funcțiune va avea loc în iunie 1981.
Pe aceeași platformă se are în vedere ca ulterior să se realizeze și o fabrică de metil-*terț*-butileter (MTBE) utilizat pentru îmbunătățirea cifrei octanice a benzinei, înlocuind compușii de plumb ca urmare a limitării conținutului de plumb în aceste produse.

★

În S.U.A., la Windfall, a început construcția instalației de granulare a sulfului aparținînd societății Texasgulf. Aceasta va produce anual 450 000 t sulf granulat, după procedeul Procor GX, și va intra în funcțiune la începutul anului 1979, fiind prima instalație industrială de mare capacitate de acest fel.
Procedeul Procor GX aplică tehnica granulării în tambur rotativ, ce conduce la obținerea de granule extrem de rezistente, care nu se aglomerează și nici nu absorb apă.

★

Societatea americană International Minerals and Chemical Corp (IMC) a anunțat că va înlocui metoda de măcinare uscată a rocilor fosfatice, pe care o aplică în prezent, cu o metodă „umedă". Această modificare va duce la economii de fabricare a acidului fosforic de 8 mil. galoni petrol și 18 mil. kW/an, fără diminuarea productivității.
Realizarea instalației de măcinare umedă a început la sfîrșitul anului 1978 și se va încheia în circa un an. Aceasta este amplasată la New-Wales, unul dintre cele mai mari complexe de îngrășăminte concentrate, și va costa 11,3 mil. dolari.

★

Societatea vest-germană Uhde construiește pentru firma americană FMC Corp. pe baza unui contract încheiat cu aceasta, o instalație de pentasulfură de fosfor cu o capacitate anuală de 18 000 t. Fabrica va fi amplasată la Lawrence — Kansas și va începe să producă la jumătatea anului 1980. Conform obligațiilor contractuale, societatea Uhde asigură proiectarea și ingineria, precum și o parte din utilaje.
Procedeul de fabricare a fost cumpărat de la societatea Hoechst.
Produsul finit va fi utilizat ca aditiv pentru lubrefianți, precum și la fabricarea insecticidelor.

★

La Trombay — India a intrat în funcțiune, în anul 1978, cea de-a doua linie de fabricare a nitrofosfaților, care utilizează la descompunere un amestec de acizi. Instalația, cu o capacitate anuală de 396 000 t fizice, funcționează după procedeul DSM și a fost construită de societatea vest germană Uhde. Prin intrarea în funcțiune a noii linii, producția de nitrofosfați pe această platformă a crescut la 650 000 t/an.

★

Societatea americană International Minerals and Chemical Corp. (IMC) a aprobat construirea unei instalații de extragere a uraniului din acidul fosforic de cale umedă pe care îl produce în cadrul complexului de la New-Wales, Florida. Instalația va costa 50 mil. dolari și va avea o capacitate de 1 655 t/an oxid de uraniu, producția urmînd să înceapă în 1979. Societatea amintită intenționează să cumpere circa 2 780 t oxid de uraniu de la firma CF Industries, care îl obține de la cele două instalații ale sale de acid fosforic de la Barton și Plant City — Florida.
Acesta va fi prelucrat la uraniu într-o instalație ce se construiește pe platforma de la New-Wales.
În prezent, și alte societăți se preocupă de recuperarea uraniului din acidul fosforic. Astfel, Freeport Mineral Co. cheltuiește 32 mil. dolari pentru o instalație care să producă 1 525 t/an $U_3O_8$ din acidul pe care îl fabrică pe platforma sa de la Unele Sam — Louisiana.
De asemenea, societatea Gardinier Inc. va da în funcțiune în anul 1979 o fabrică de recuperare cu o capacitate de 940 t/an $U_3O_8$, amplasată în cadrul complexului de la Tampa — Florida.
O altă societate, și anume ESI Resources, are în curs de realizare la Calgary o instalație de 22 t/an $U_3O_8$, din acidul produs de Western Cooperative Fertilizer.

★

Societatea vest-germană Klőckner montează la Zieltz — Republica Democrată Germană—o instalație pentru granularea a 110 t/h clorură de potasiu după procedeul Komarek Greaves. Valoarea contractului este de 120 mil. DM. Intrarea în funcțiune va avea loc în 1981.

★

De curînd au fost publicate noi date în legătură cu complexul petrochimic în curs de realizare la Tomsk, U.R.S.S. Astfel, construcția acestuia se va face în trei etape, proiectantul general fiind institutul Plastpolimer din Leningrad, și va costa 1,5 mrd ruble. În prima etapă, ce urmează să fie gata în 1980, se vor construi cinci instalații, și anume: una de polipropilenă, de 100 000 t/an, care se realizează în colaborare cu societatea italiană Montedison; alta va produce 750 000 t/an metanol și va fi montată de către ICI și Davy Powergas din Anglia, iar celelalte trei vor produce formaldehidă, poliformaldehidă și rășini ureoformaldehidice.

★

Societatea Lummus construiește pentru American Cyanamid — Divizia de produse pentru agricultură, o instalație care să producă anual 13 600 t erbicide. Aceasta este amplasată la Hannibal — Missouri, pe rîul Mississippi, și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1980. Erbicidul de bază „Prowl" se va obține după procedeul Cyanamid.

★

La Muskagee — Oklahoma, este în curs de montaj prima instalație industrială de electroliză din S.U.A., care utilizează celule cu membrană de tip MX. Aceasta va avea o capacitate de 23 t/zi clor care va fi utilizat în instalația de celuloză, existentă pe aceeași platformă.
Celulele cu membrană puse la punct de firma Hooker prezintă o serie de avantaje, față de cele cu diafragmă, în special în cazul cînd clorul se utilizează la albirea pastei de celuloză. Astfel, se obține hidroxid de sodiu de puritate mare cu un conținut extrem de mic de clorură de sodiu, pentru unele utilizări nemaifiind necesară concentrarea. De asemenea, se fac economii importante la investiție și costuri de exploatare, în special la faza de concentrare.
Noile tipuri de celule permit introducerea directă a clorului și a sodei în procesul de obținere a pastei de celuloză și pot fi utilizate și la electroliza clorurii de potasiu.

* * *

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

**Modele pentru reacţii chimice în sisteme condensate şi pe suprafeţe de separare.** Se discută unele probleme din teoria reacţiilor chimice în sisteme condensate şi în special pe suprafeţe de separare. Drept punct de plecare servesc modele pentru reacţii de transfer parţial de sarcină, care au fost introduse la începutul anilor '60 în cinetica electrochimică, în scopul unei tratări analitice adecvate a stărilor de adsorbţie electrochimice. Cu extinderea acestor modele pe sisteme de suprafeţe de separare mai complexe, cu straturi periferice, de felul celor intervenite, printre altele, pe suprafeţele de semiconductori, problemele descrierii teoretice a proceselor moleculare în sisteme condensate au dobîndit o importanţă primordială. Cercetările în curs de desfăşurare se referă la utilizarea teoriei macroscopic-dinamice a proceselor de transfer parţial de sarcină, formularea cuantic-teoretică a modelelor moleculare în interacţiune electronică cu un mediu condensat şi calculele cuantic-chimice ale sistemelor model de mărime medie pînă la foarte mare. Pentru partea electroanalitică se dă o trecere în revistă amănunţită a literaturii. Este prevăzută o trecere în revistă a literaturii pentru părţile teoretice.

LORENZ, W., Z. Chem. (Leipzig), **18**, nr. 8, aug. 1978, p. 288—294.

**Radioliză pulsată: dovada reacţiei $HO_2$ cu $NO_2$ în soluţie apoasă.** După radioliza pulsată a soluţiilor de acid formic şi de tetranitrometan (TNM) saturate cu oxigen şi acide, nitroformul este specia majoră indusă de radiaţii. El se formează în trei etape: prima şi cea mai importantă, care are loc la $pH < 3$, este de ordinul unu, cu $t_1/_2 = 49$ s şi este independentă de [TNM] şi de $p$H. Se prezintă date privind reacţiile: $HO_2 + NO_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} HO_2NO_2$, în care $k_4 = 0{,}014 \pm 0{,}002\ s^{-1}$. Datele concordă cu concluzii similare obţinute anterior în cursul unor experienţe de amestecare rapidă, din care s-a dedus că $k_3 = 4.10^9\ dm^3 \cdot mol^{-1}$. Analiza reacţiei celei mai rapide la formarea nitroformului, la $p$H-uri cuprinse între 1 şi 4, arată că radicalul COOH reduce TNM la nitroform cu o constantă de viteză aproximativ de patru ori mai mare decît cea a reacţiei sale cu oxigen, furnizînd $HO_2$.

SEDDON, W. A. şi SOPCHYSHYN, F. C., Can. J. Chem., **56**, nr. 14, 15 aug. 1978, p. 1961—1964.

**Mobilităţi de ioni în amoniac gazos.** Amoniacul gazos a fost supus la presiuni cuprinse între 200 şi 1200 torr, unei iradieri continue cu raze X de 40 kVp şi s-au determinat mobilităţile ionilor pozitivi şi negativi ($\mu_+$ respectiv $\mu_-$) prin metoda difuziunii pulsate. Mediile valorilor lui $\mu_+$ şi $\mu_-$ concordă bine cu rezultatele obţinute printr-o altă metodă. Valoarea lui $\mu_+$ variază de la $3{,}2 \pm 0{,}2\ cm^2V^{-1}\ s^{-1}$, la 200 torr, pînă la $0{,}53 \pm 0{,}04\ cm^2V^{-1}\ s^{-1}$, la 1200 torr. În timp ce valoarea lui $\mu_-$ tinde spre aceeaşi valoare la 1200 torr; la 200 torr ea este ceva mai ridicată, şi anume, de $3{,}3 \pm 0{,}2\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. S-a constatat că valorile reale ale lui $\mu_+$, la fel ca şi dependenţa lor de presiune, sînt în concordanţă cu prevederile teoretice bazate pe teoria vitezelor de ciocnire dintre ioni şi molecule pentru agregatele ionice $NH_4^+ . xNH_3$, unde $x$ este cunoscut.

SENNHAUSER, E. S. şi ARMSTRONG, D. A., Can. J. Chem., **56**, nr. 17, 1 sept. 1978, p. 2 337—2 341.

**Testarea vitezei de dizolvare în vederea optimizării formulărilor şi controlului de rutină.** S-au constatat controverse considerabile cu privire la valorile obţinute la testarea vitezei de dizolvare a diferitelor formulări. Există multe căi pentru măsurarea vitezei de dizolvare. În principiu, orice metodă de testare a solubilităţii trebuie să se bazeze pe cîteva criterii: să corespundă experimental unui punct de vedere fizico-chimic, adică să conducă la date reproductibile; să permită o discriminare la dedectarea influenţelor variabililor obişnuite ale formulărilor; să fie suficient de flexibilă ca să se acomodeze varietăţii largi de condiţii experimentale. În articol se discută regulile generale şi se recomandă anumite metode pentru testarea vitezei de dizolvare, din punct de vedere al formulării, producţiei şi calităţii, în vederea realizării unei acţiuni optime in vitro şi in vivo a formelor de dozare solide. Se discută valoarea şi limitarea corelaţiilor in vitro / in vivo la viteza de dizolvare. În final se arată stadiul actual al încercărilor de determinare a vitezei de dizolvare efectuate în S.U.A.

TINGSTAD, J. E., Pharm. Ind., **40**, nr. 7, iul. 1978, p. 751—757.

**Influenţa unor substanţe-tampon asupra vitezei de dizolvare a unor medicamente amfotere.** Desfăşurarea în timp a procesului de dizolvare la medicamente solide este descris de legea Noyes-Whitney. Aici, viteza de dizolvare, la o suprafaţă constantă a cristalelor de medicament, în condiţii „sink", este o reacţie de ordinul zero, proporţională cu o constantă specifică substanţei (constanta de viteză de dizolvare) şi cu concentraţia de saturare, care se formează la suprafaţa cristalelor. Multe medicamente, datorită proprietăţilor lor acide sau bazice, se găsesc — conform $p$H-ului solventului — într-o stare de echilibru care influenţează apreciabil solubilitatea la saturare a medicamentului. Autorii au determinat, în condiţii „sink", vitezele de dizolvare a carbutamidei amfotere, în soluţii acide şi bazice, precum şi în soluţii tampon. În dependenţă de concentraţia în ioni de hidrogen a solventului, s-a stabilit un profil de $p$H după viteza de dizolvare în funcţie de $p$H. Alura lui ar trebui să fie identică cu cea a curbei de solubilitate dependentă de $p$H, în cazul cînd în domeniul de $p$H studiat, legea Noyes-Whitney este valabilă. Devierile experimentale ale vitezei de dizolvare în soluţii tampon de la valorile teoretice sînt explicate şi confirmate prin calcul cu ajutorul lărgirii legii Noyes-Whitney. Valoarea stabilită pentru constanta de viteză de dizolvare pentru carbutamidă are aceeaşi ordine de mărime ca la procesul de difuziune a medicamentului în apă.

LIPPOLD, B. H. şi SGOLL, G. B., Pharm. Ind., **40**, nr. 8, aug. 1978, p. 841—849.

**Viscozitatea şi structura apei.** S-a stabilit că pe curbele de variaţie ale funcţiilor de activare termodinamică a curgerii apei în funcţie de temperatură (de la 0 la 274°C), se pot evidenţia cu uşurinţă trei zone, care corespund unor mecanisme de curgere vîscoasă diferite. Variaţia acestor funcţii în raport cu temperatura are loc într-o bună concordanţă cu ecuaţia lui Krestov, prin care se redă valoarea legăturilor de hidrogen rupte ale apei în funcţie de temperatură.

PUCIKOV, L. V. şi SARGAEV, P. M., Izv. Vysşih Ucebn. Zavad., Him. i Himiceskaia Tehnol., **21**, nr. 9, 1978, p. 1 291—1 293.

**Studiul reducerii electrolitice a cromului (VI) în soluţii apoase de acid cromic prin metoda electrodului de disc rotativ.** S-a studiat reducerea $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ în soluţie apoasă, în prezenţă de ioni sulfat şi clorură, făcînd apel la metoda cu electrodul de disc rotativ. La concentraţii mici de acid cromic, rezultatele prezintă oarecare diferenţe faţă de cele obţinute în soluţii mai concentrate. S-a demonstrat, însă, că, dacă se operează în prezenţă de ioni sulfat şi clorură, are loc o reacţie chimică ce precede procesul electrochimic. Această demonstraţie confirmă o sugestie anterioară. Se prezintă rezultatele privind procesul de reducere $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ în mediu de acid percloric, la diverse temperaturi şi se propune un mecanism de reducere.

CHAGAS, H. C., Can. J. Chem. **56**, nr. 15, 1 aug. 1978, p. 2 042—2 048.

**Procese spontane pe suprafeţe metalice sub acţiunea propriilor ioni metalici. II.** S-au studiat procesele ce au loc în sistemul $Cu/Cu^+/Cu^{2+}$ în prezenţa unui mare exces de ioni $Cu^{2+}$ faţă de concentraţia de echilibru ($c_{Cu^+} \simeq 0$), în soluţii de 1,0 mol/dm³ HCl apos (20°C) şi 3,0 moli/dm³ $HClO_4$ apos (60°C). S-a constatat că, în

soluția de acid clorhidric, viteza procesului este determinată de difuziunea ionilor $Cu^{2+}$ spre suprafața electrodului. În soluția de acid percloric, echilibrul sistemului se stabilește imediat pe suprafața electrodului, iar etapa cea mai lentă a procesului este difuziunea de la suprafața electrodului a ionilor $Cu^{+}$ formați. Rezultatele obținute pot fi interpretate cu ușurință cu ajutorul relațiilor date într-o comunicare anterioară (încă nepublicată) a autorilor.

KISS, L., FARKAS, J., KOVCÁS, P. și KOZÁRI, L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **97**, nr. 4, 1978, p. 399—406.

**Comportarea electrochimică a etilenglicolului și produselor lui de oxidare pe electrodul de platină. I. Electroreducerea compușilor bifuncționali conținînd gruparea oxo cu doi atomi de carbon în mediu acid.** În articol se arată că, în cursul oxidării etilenglicolului în mediu acid pe electrozi de platină platinați, printre alte produse se formează și compuși, care sînt reduși cu viteze apreciabile, la potențiale ceva mai pozitive decît potențialul de echilibru al electrodului de hidrogen. Pentru a interpreta fenomenele observate, s-au cercetat hidrogenarea pe cale electrochimică și pe cale catalitică a produselor de oxidare a etilenglicolului ($HOCH_2$—CHO, OHC—CHO, $HOCH_2$—COOH, OHC—COOH, HOCC—COOH) pe electrodul de platină platinat și un catalizator de pulbere de platină, în mediu acid. Viteze de reducere apreciabile au fost constatate numai în cazul compușilor oxo. S-a arătat că reacțiile de hidrogenare pot fi observate numai dacă se utilizează anumite procedee experimentale. Pentru viteza reacției de hidrogenare s-a stabilit următoarea ordine: $HOCH_2$—CHO > OHC—CHO ⩾ OCH—COOH. Drept rezultat al hidrogenării glicolaldehidei și glioxalului, principalul produs format este etanul, probabil prin intermediul acetaldehidei. Rezultatele experimentale demonstrează fără echivoc că, în cursul oxidării etilenglicolului, se poate forma glicolaldehidă sau glioxal, ori ambii compuși, în cantități apreciabile.

HORÁNYI, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **97**, nr. 3, 1978, p. 313—325.

**Studiul reacțiilor epoxidice, VI. Descompunerea oxidativă a azo-bis-1-fenil-etanului.** În articol se studiază descompunerea oxidativă a azo-bis-1-fenil-etanului (ABEB). Se constată că descompunerea ABEB în prezența $O_2$-lui este un proces diferit de cel monomolecular și care se accelerează autooxidativ. Descompunerea s-a studiat în clorbenzen ca solvent, în intervalul de temperatură 70—100°C. Din analiza cinetică a reieșit că descompunerea indusă a ABEB poate fi interpretată numai atunci cînd se presupune formarea unui produs intermediar instabil, care, printr-o ramificare degenerată, realizează o inițiere secundară. Pe această bază autorii prezintă mecanismul presupus de ei. S-a oferit posibilitatea determinării mai multor constante de viteză, precum și a unor „constante de viteză efective" Curbele cinetice trasate prin utilizarea constantelor calculate descriu satisfăcător pînă la o conversie de circa 10% rezultatele experimentale obținute la descompunerea oxidativă a ABEB.

SÜMEGI, L., HAJDU, P., NEMES, I. și GÁL, D., Magy. Kém. Folyoirat, **84**, nr. 7, iul. 1978, p. 298—305.

**Un stadiu în infraroșu asupra centrilor acizi pe catalizatori de alumină-silice otrăviți cu hidroxid de sodiu.** Spectroscopia în infraroșu a piridinei chimiosorbite pe acizi solizi permite diferențierea centrilor de acizi Lewis de cele Bronsted. Deoarece tăria centrilor acizi poate fi corelată de limita superioară la care centri sînt capabili să rețină moleculele de piridină, o măsură a tăriei acidului poate fi exprimată prin temperatura piridinei chimiosorbite. Studii efectuate au arătat că la catalizatori de silice-alumină, otrăviți cu Na, activitatea catalitică descrește. Studiul efectuat de autorii articolului are drept scop urmărirea în detaliu influenței otrăvirii cu NaOH a catalizatorului de silice-alumină prin spectroscopia în infraroșu a piridinei reținute pe suprafața catalizatorului după evacuare la temperaturi ridicate succesiv. Ei au constatat că majoritatea centrilor acizi sînt de tip Lewis și pot reține piridina la suprafață, prin chimiosorbție, chiar la 400°C, pe cînd ionul piridiniu este eliminat la 300°C. În cazul catalizatorului impregnat cu NaOH, sînt afectați centrii acizi atît de tip Lewis, cît și cei de tip Brönsted. Creșterea cantității de NaOH eliminate provine de la centrii de acid Brönsted și de asemenea de la o diminuare a numărului de centri Lewis. Spectrele piridinei adsorbite pe catalizator de silice-alumină și pe diferiți catalizatori otrăviți ca NaOH, după evacuare la 150°C timp de o oră, arată comun trei benzi, la 1455, 1493 și 1540 $cm^{-1}$, în cazul catalizatorilor otrăviți apărînd și o bandă suplimentară la circa 1445 $cm^{-1}$. Această nouă bandă este atribuită mai mult piridinei asociate cu ionul de sodiu de la suprafață decît piridinei legate prin hidrogen. Se discută absorbanțele integrate ale piridinei în funcție de aciditatea Brönsted și aciditatea Lewis în cazul catalizatorilor ca atare și otrăviți.

TAKE, J., UEDA, T. și YONEDA, Y., Bull. Chem. Soc. Japan., **51**, nr. 6, iun. 1978, p. 1 581—1 584.

**Compuși ai iridiului în hidrogenarea omogenă.** Deși Ir este considerat un catalizator puțin activ în comparație cu celelalte metale din grupa Pt, studiul complecșilor de tipul $[Ir(cod)L_2]^+$, unde cod = 1,5-ciclooctadienă și L = fosfină terțiară, în mediu polar dar necoordinant (de exemplu $CH_2Cl_2$), a evidențiat o activitate catalitică remarcabilă în reacția de hidrogenare. Acești complecși pot reduce cu viteze mari olefine tetrasubstituite cum este $(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$. Complecșii cu Rh corespunzători arată o activitate catalitică mult mai mică, în cazurile studiate hidrogenarea ciclohexenei și a 1-metilciclohexenei. Pe baza studiului r.m.n., la temperatură scăzută, s-a încercat interpretarea mecanismului de reacție. Se pare că Ir este un element al cărui potențial catalitic nu este pe deplin cunoscut, acesta putînd participa în constituția unor catalizatori la fel de activi ca și cei ai altor metale.

CRABTREE, R. H., Platinum Metals Rev., **22**, nr. 4, oct. 1978, p. 126—129.

**Cercetarea activității catalitice a fosfaților de aluminiu în procesul de alchilare a pseudocumenului cu alcool metilic.** Ortofosfații de aluminiu, în funcție de metoda și de condițiile de obținere, diferă prin compoziția lor chimică, suprafața specifică și, de asemenea, prin intensitatea și concentrația centrilor de activare superficiali. S-a stabilit că fosfații de aluminiu sub formă de gel sînt activi din punct de vedere catalitic în reacția de alchilare a pseudocumenului cu alcool metilic. Activitatea catalitică a fosfaților de aluminiu depinde de suprafața specifică, de activitatea compusului (atunci cînd acesta a suferit o modificare prin tratare cu acizi) și de raportul molar P: Al. Efectuînd alchilarea în prezența fosfaților de aluminiu, după o singură trecere peste catalizator, s-au obținut tetrametilbenzeni, cu randamente de circa 20% pe probe nemodificate și de 36—37% pe fosfați de aluminiu modificați.

EȘCENKO, L. S. KOLENKO, I. P., KORENSKI, V. I., GREBENKO, N. K. SCOBELEVA, V. D. și PECIKOVSKI, V. V., Izv. Vișșih Ucebn. Zavad., Him i Himiceskaia Tehnol., **21**, nr. 9, 1978, p. 1 267—1 272.

**Activitatea catalitică și conductibilitatea electrică a sistemelor oxidice ternare Ni—Co—M—O.** S-a cercetat activitatea catalitică și conductibilitatea electrică a sistemelor oxidice ternare, obținute pe baza sistemului binar Ni—Co—O, cu adaosuri de elemente din perioada a IV-a (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe), în cantități de 5, 10, 15, 20% atomice. S-a stabilit că toate sistemele sînt semiconductoare, avînd conductibilitatea de tipul prin goluri. Activitatea catalitică maximă, cercetată prin intermediul unei reacții model de descompunere a apei oxigenate, a fost constatată în cazul sistemelor cu adaos de mangan, iar cea minimă — în sistemele cu adaos de vanadiu.

LENNÎH, I. M., MACORDEI, F. V. și MALIUTA, L. P., Izv. Vișșih Ucebn. Zavad., Him. i Himiceskaia Tehnol. **21**, nr. 8, 1978, p. 1 125—1 127.

**Utilizarea hidrurilor metalelor de tranziţie în cataliză.** Cercetările efectuate în ultimii ani au arătat că hidrurile metalelor de tranziţie din grupele IV—VI şi VIII ale sistemului periodic prezintă o serie de proprietăţi remarcabile din punctul de vedere al activităţii lor catalitice. S-a stabilit că intervalul termic în care hidrurile prezintă o activitate catalitică remarcabilă corespunde cu intervalul termic în care acestea cedează intens hidrogenul legat în reţeaua hidrurii. Folosind drept catalizatori hidrurile metalelor de tranziţie, s-au obţinut rezultate promiţătoare în reacţia de hidrogenare a propilenei, în procesele de sinteză a compuşilor organici din oxid de carbon şi hidrogen şi altele.

LISICIKIN, G. V. şi SEMENENKO, K. N., Izv. Acad. Nauc. S.S.S.R. Neorg. Materiali, **14**, nr. 9, sept. 1978, pag. 1 585—1 592.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Evaluarea proceselor de separare în instalaţiile de producere a gazului natural lichefiat (GNL).** Prelucrarea gazului natural în vederea obţinerii de gaz natural lichefiat, care trebuie să îndeplinească anumite condiţii privind conţinutul de impurităţi, implică următoarele procese de separare: îndepărtarea gazelor acide, eliminarea umidităţii, îndepărtarea mercaptanilor, a mercurului, a hidrocarburilor grele şi aromatice, a azotului. În proiectarea proceselor de separare sînt esenţiale: datele termofizice: echilibrul fazelor şi date de entalpie. Analiza exergetică efectuată urmăreşte evidenţierea nivelului de energie consumată ireversibil pentru un caz dat şi participarea fiecărei operaţii la totalul consumului ireversibil de energie, în vederea evidenţierii căilor de minimalizare a investiţiilor şi costului de operare. În această evaluare, ţinînd seama de costul ridicat al energiei, consumul de energie are un rol important. Analiza efectuată arată că întregul proces poate fi optimizat, precum şi faptul că etapele de compresie şi lichefiere oferă posibilităţi de îmbunătăţire în sensul reducerii consumului ireversibil de energie.

CHEN-HWA CHIU, Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 9, sept. 1978, p. 266—272.

**Extracţie lichid-lichid: domenii de aplicare şi alegerea solventului.** Extracţia lichid-lichid a dobîndit în ultimii ani o importanţă crescîndă, ca urmare a cerinţelor din ce în ce mai mari cu privire la puritatea şi disponibilitatea produselor chimice şi la protecţia mediului înconjurător. În articol sînt indicate 26 de exemple de procese industriale în care sînt aplicate procedee de extracţie. Pentru demonstrarea rezolvării unei probleme de extracţie complexă s-a ales extracţia aromaticelor dintr-o benzină de cracare, de compoziţie: 35,3% nearomatice, 23,7% benzen 20,2% toluen, 12,6% xileni şi etilbenzen, 3,6% stiren, 16,2% aromatice $C_8$ şi 4,6% aromatice superioare. Pentru separarea componentelor în clase se pot aplica trei căi: distilarea azeotropică, distilarea extractivă şi extracţia. În prezent sînt aplicate şapte procedee de extracţie, dintre care este prezentat pe larg procedeul Arosolvan al firmei Lurgi. Acest procedeu foloseşte drept solvent N-metilpirolidonă + apă sau glicol. În general, problema centrală la extracţie este alegerea solventului. Trebuie ales acel solvent care face posibilă extracţia prevăzută cu un minim agent de extracţie circulant. Pentru aceasta, solventul trebuie să posede o capacitate suficientă şi o mare selectivitate. Sînt discutate fundamentările fizico-chimice de care trebuie să se ţină seamă la alegerea solventului. A doua problemă care intervine deseori la extracţie este formarea emulsiilor. Legat de acest aspect, se discută condiţiile de formare a emulsiilor, stabilitatea şi spargerea lor.

HAMPE, M., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 9, sept. 1978, p. 647—655.

**Tehnologie în pat fluidizat: dezvoltări recente pentru tehnica centralelor energetice şi protecţia mediului înconjurător.** Înlocuirea petrolului şi a gazelor naturale prin cărbune, în situaţia actuală, nu poate fi realizată direct prin tehnologiile existente. O premisă necesară pentru o substituire, cel puţin în etape, o reprezintă pregătirea unor procedee noi, economice şi nepoluante pentru mediul înconjurător, în vederea transformării cărbunilor, adică pentru lichefierea, gazificarea şi arderea acestora. Articolul prezentat se limitează la discutarea unui singur proces de transformare a cărbunilor, şi anume la arderea lor, accentul fiind pus pe arderea cărbunilor în pat fluidizat. Această ardere a cărbunilor într-un pat fluidizat alcătuit din particule de cenuşă şi de piatră de var sau dolomită poate fi aplicată şi combustibililor cu putere calorifică mai mică sau cu un conţinut mai ridicat în sulf, fără să mai fie necesară apoi o desulfurare a gazelor de ardere. Sînt discutate diferite aspecte ale arderii cărbunilor în pat fluidizat la presiune atmosferică şi sub presiune, cu indicarea capacităţilor unor instalaţii existente sau în construcţie, în diferite ţări. Sînt discutate de asemenea şi perspectivele acestei noi tehnologii pentru următorii ani.

WERTHER, J. şi HOLIGHAUS, R., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 9, sept. 1978, p. 662—669.

**Construirea metodică a unei instalaţii pentru prepararea varului necesar în instalaţii de respiraţie.** Metodica de construire, predată la catedrele diferitelor politehnici din R.F.G., poate fi aplicată cu succes şi în inginerie chimică. Ea se deosebeşte de modul de lucru uzual prin faptul că porneşte pe baza cerinţelor pe care trebuie să le îndeplinească maşinile şi aparatele încă necunoscute. Fundamentul unui mod de lucru metodic în construcţia de maşini este o combinare a tuturor maşinilor şi aparatelor după caracteristici comune, a căror stabilire poate fi efectuată sistematic. Această stabilire a caracteristicelor poate fi realizată pe diferite căi, pornind de la metode ştiinţifice pînă la formulări matematice. În articol se exemplifică posibilitatea aplicării modului de construire metodică în inginerie chimică în cazul fabricării unei calităţi de var utilizat drept adsorbant pentru $CO_2$ din circuitul respiratoriu al unei instalaţii de anestezie. Acest produs a fost obţinut pînă în prezent într-o instalaţie cu funcţionare discontinuă. Scopul unui mod de lucru metodic a fost nefolosirea instalaţiei existente şi găsirea unui procedeu de fabricare optim. Pentru aceasta a fost necesară o serie de informaţii referitoare la caracteristicile produsului care urma să fie prelucrat şi la randamentul scontat, informaţii care apoi au fost aplicate la stabilirea structurii logice a instalaţiei, respectiv pentru construcţia părţilor de instalaţie necesare stingerii varului şi granulării, precum şi pentru automatizare. Prelucrarea metodică a proiectului, fără apelare la lucruri cunoscute, permite realizarea economică a unui vechi procedeu, odată cu o apreciabilă îmbunătăţire a calităţii produsului.

RODENACKER, W. G. şi SCHÄFER, J., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 9, sept. 1978, p. 669—673.

**Nomogramă pentru calculul productivităţii hidrocicloanelor.** A fost dedusă o nouă formulă cu ajutorul căreia se poate calcula cu un mare grad de precizie productivitatea hidrocicloanelor folosite în diferite operaţii din industria chimică, ca: limpezirea, îngroşarea şi clasificarea solidelor din suspensii. Pe baza formulei, au fost trasate nomograme, care permit să se determine rapid şi fără calcule complicate productivitatea totală a hidrocicloanelor în funcţie de caracteristicile constructive ale acestora. Folosind aceleaşi nomograme se poate determina valoarea presiunii jetului fluid de alimentare, necesară pentru asigurarea unei anumite productivităţi.

TERNOVSKI, I. G., KUTEPOV, A. M. şi KUZNEŢOV, A. A., J. Pricl. Him., **51**, nr. 9, sept. 1978, p. 1967—1971.

**Contribuţii pentru determinarea criteriilor geometrice şi termice necesare pentru proiectarea vaselor cilindrice cu agitator, a schimbătoarelor de căldură şi a reactoarelor.** Pe baza criteriilor propuse de Blanke,

Beyer şi Hönick au fost precizate ecuaţiile pentru proiectarea şi dimensionarea agitatoarelor, schimbătoarelor de căldură şi a reactoarelor în care să se asigure economicitatea maximă a proceselor şi un grad maxim de transfer termic (răcire sau încălzire). Au fost construite nomograme corespunzătoare, care duc la simplificarea lucrărilor de proiectare.

BEYER, G., Chem. Prům., 28, nr. 8, aug. 1978, p. 387—393.

**Optimizarea proceselor de granulare în procesul de deshidratare a soluţiilor în strat fluidizat.** S-a realizat optimizarea statistică a procesului de granulare prin deshidratarea soluţiilor în strat fluidizat, alegîndu-se parametrii optimi în două etape. Cu ajutorul unui calculator, au fost deduse formulele care, pe baza parametrilor optimi fundamentali (temperatura stratului, intensitatea specifică a pulverizării soluţiei, înălţimea stratului, concentraţia soluţiei, timpul de retenţie a materialului în strat), permit să se condiţioneze granulaţia produsului finit. Metodologia de optimizare propusă a fost verificată pe exemplul deshidratării sulfatului de zinc într-un aparat cu o capacitate de prelucrare de 6 $m^3$ soluţie (28% $ZnSO_4$) pe oră.

NALIMOV, S. P. şi BALENKO, V. E., J. Pricl. Him., 51, nr. 9, sept. 1978, p. 1976—1981.

**Repartiţia granulometrică a cristalelor într-un cristalizator cu funcţionare continuă.** Una dintre problemele fundamentale care se pun în proiectarea cristalizoarelor industriale o constituie necesitatea elaborării unei metodologii care să asigure obţinerea finală a unor cristale de o anumită granulaţie. În acest scop, autorii au elaborat un model matematic care descrie procesul staţionar de cristalizare într-un cristalizor cu funcţionare continuă, pe baza structurii curenţilor de material compact şi dispers care circulă prin aparat. Cu ajutorul modelului propus, se analizează influenţa parametrilor procesului de cristalizare a acidului ascorbic asupra granulaţiei produsului finit, la ieşirea din cristalizor. Utilizarea modelului poate fi generalizată în proiectarea cristalizoarelor pentru diferite produse.

SARKOV, V. I., SMIRNOV, N. P., MELNIKOV, A. A., STRELŢOV, V. V. şi PIGULEVSKI, O. D., Izv. Vissih Ucebn. Zavad. Him. i Himiceskaia Tehnol., 21, nr. 8, 1978, p. 1 236—1 240.

**Îmbunătăţirea operării unei instalaţii de piroliză.** Un factor esenţial în proiectarea şi operarea instalaţiilor moderne de piroliză la etilenă pentru o maximă flexibilitate şi o întrebuinţare adecvată a materiei prime este estimarea corectă şi detaliată a performanţei cuptorului de piroliză (randamente). Programul SPYRO, care simulează procesul de piroliză, este cel mai cuprinzător şi exact, fiind elaborat pe baza datelor de cinetică chimică şi a unei bogate experienţe practice. Aplicarea acestui program permite reducerea preţului de cost al etilenei produse, cu cel puţin 1—4%. Se prezintă structura generală a programului SPYRO, mărimile de intrare-ieşire, domeniul de exactitate a rezultatelor, exemple şi aplicaţii ale programului. Programul SPYRO este reprezentativ pentru toate materiile prime şi amestecuri, de la etan la motorine. Tendinţele determinate de schimbările în alimentare, temperatură, diluarea cu abur, debit de alimentare, presiune şi timp de reacţie sînt evaluate cu exactitate. Estimările obţinute prin acest program sînt în cea mai bună concordanţă cu datele de operare industrială, desigur ţinînd seama de incertitudinile experimentale. Multe companii aplică acest program, iar altele sînt în diferite stadii de evaluare a lui.

GOOSSENS, A. G., DENTE, M. şi RANZI, E., Hydrocarbon Processing, 57, nr. 9, sept. 1978, p. 227—236.

## COROZIUNE ŞI PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ

**Testarea în ceaţă de $SO_2$ şi NaCl pentru simularea atmosferei industriale la coroziune a pieselor din aluminiu.** Se propune un test de scurtă durată, în atmosferă combinată de ceaţă din $SO_2$ + NaCl, pentru simularea atmosferei industriale. Condiţiile experimentale sînt astfel alese, încît să redea fenomenele de coroziune de lungă durată a aluminiului în atmosferă. În acest sens s-a presupus că, sub acţiunea $Cl^-$, are loc o străpungere locală a stratului de oxid de pe aluminiu şi că, în aceste puncte de atac, $SO_2$ determină o accelerare a procesului de coroziune prin depolarizare catodică. Importantă este intercalarea unor perioade de stropire sau chiar spălare cu apă, între cele de agresiune, pentru ca produsele de coroziune saline să dea prin hidroliză săruri bazice şi hidroxizi, care la rîndul lor se peptizează în perioada de uscare, dînd hidroxizi săraci în apă, capabili să protejeze contra agresiunii. Testul a fost verificat pe piese din Al 99,5, AlMgl, AlMnl şi AlMgSi 0,5 prin evaluarea adîncimii de pătrundere, a pierderilor prin coroziune, cît şi a caracteristicilor mecanice la solicitarea prin tracţiune. Pe baza rezultatelor obţinute se poate recomanda pentru testări în ceaţă de $SO_2$ — NaCl în decurs de 8—64 zile, corelaţia: opt zile testare de scurtă durată — 2 ani depozitare în aer liber, într-o atmosferă industrială.

KADEN, G., Korrosion, 9, nr. 5, 1978, p. 253—263.

**Protecţia anticorozivă catodică, indicaţii privind proiectarea instalaţiilor chimice şi de ape reziduale.** Articolul oferă o trecere în revistă a stadiului actual al lucrărilor desfăşurate în R.D.G. în domeniul protecţiei catodice interioare, în cazul rezervoarelor, al instalaţiilor mecanice de epurare a apelor reziduale şi al celor de tratament biologic al apelor reziduale (treapta de aerare intensivă, rezervoarele preliminare şi rezervoarele de depozitare). După expunerea principiului protecţiei catodice, se discută alegerea sistemului de protecţie, dimensionarea protecţiei catodice şi utilajele necesare în acest scop, adică: dispozitivul de curent protector, anozii şi electrodul de comparaţie. Se dau apoi exemple de aplicare a protecţiei catodice în industria chimică, şi anume: protecţia interioară a rezervoarelor şi rezervoarelor-reactoare, protecţia interioară a conductelor şi protecţia instalaţiilor îngropate în sol.

SIEGFRIED, H., Korróziós Figyelö, 18, nr. 5, 1978, p. 157—164.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Dezvoltarea unor microstructuri sub presiune, la cald, şi sub vid la β-alumine de sodiu.** A fost studiată dezvoltarea microstructurii în cursul presiunii la cald şi sub vid la două specii de pulberi de β-alumină de sodiu ale căror caracteristici chimice şi structurale sînt indicate. Cercetările au fost efectuate cu ajutorul microscopiei optice şi electronice, precum şi prin analiză de difracţia razelor X. S-a constatat că microstructurile observate sînt în strînsă legătură cu caracteristicile iniţiale ale pulberilor. Ambele pulberi prezintă efecte de orientare puternice a axei *c* în lungul direcţiei de presare, precum şi o creştere preferenţială a cristalelor într-un plan perpendicular pe direcţia presiunii. Slaba tendinţă de sinterizare observată la una din pulberi pare să fie în legătură cu structura şi morfologia pulberii iniţiale care trebuie să învingă o modificare drastică pentru densificare, care se produce într-o măsură rezonabilă.

VINCENZINI, P., BELLOSI, A., şi CAVALLI, L., Chim. Ind. (Milano), 60, nr. 7, iul. 1978, p. 581—587.

**Studiul spectrofotometric în IR şi cu raze X al unor oxizi de aluminiu de diverse proveniente şi al $\alpha$-$Al_2O_3$ dopat cu sodiu.** Pe baza spectrului în IR şi a modificărilor caracteristicilor de difracţie a razelor X ale $\alpha$-$Al_2O_3$ Linde A, dopat cu ioni $Na^+$, autorii au urmărit modul de încorporare a ionilor de metale alcaline şi efectul lor de modificare a structurii, studiind de asemenea şi cauzele deviaţiilor în structura fină a unor $\alpha$-$Al_2O_3$ de diverse proveniente. Au stabilit că, încorporînd cantităţi crescînde de ioni $Na^+$, la început scade în general intensitatea specifică (E/g) a benzilor de absorbţie ale $\alpha$-oxidului, modificîndu-se în mod continuu şi alte caracteristici spectrale. Intensitatea unor reflexii ale oxizilor adăugaţi prezintă de asemenea

modificări caracteristice în funcţie de conţinutul de sodiu. Interpretînd deviaţiile în structura fină a $\alpha$-$Al_2O_3$, rezultatele demonstrează, fără echivoc, că diferenţele dintre spectrele în i.r. şi de difracţie a razelor X ale $\alpha$-oxizilor oglindesc în primul rînd şi în mod hotărîtor influenţa exercitată de cationii care formează ß-aluminat asupra structurii corindonului. După cum demonstrează experienţele de dopare, între $\alpha$-$Al_2O_3$ cu structură ideală şi ß-aluminat se formează un domeniu structural de tranziţie, caracterizat prin aceea că încorporarea ionilor $Na^+$ nu implică formarea unei faze independente. În domeniul de tranziţie se schimbă periodicitatea planurilor de reţea, în structura lamelară astfel rezultată ionii $Na^+$ putîndu-se deplasa considerabil mai liber decît în $\alpha$-reţeaua cu structura ideală. Relaţia funcţională dintre intensitatea benzilor de adsorbţie din spectrul în i.r. şi conţinutul de sodiu încorporat în reţea arată că ionii $Na^+$ pot veni în interacţiune electrostatică cu un număr foarte mare de blocuri $AlO_6$, ceea ce duce printre altele la diminuarea intensităţii benzilor de absorbţie.

KISS, B. A. şi GADÓ, P., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 7, iul. 1978, p. 289—298.

**Sinteza şi studiul proprietăţilor ortofosfaţilor de litiu.** În literatură sînt descrise două săruri ale litiului cu acidul ortofosforic: $Li_3PO_4$ şi $LiH_2PO_4$. Autorii au efectuat cercetări în vederea obţinerii şi a altor ortofosfaţi de litiu şi au identificat în soluţiile apoase ale ortofosfaţilor de litiu un nou compus — $Li_3PO_4 \cdot LiH_2PO_4$. Analiza termică a noului compus a arătat că produsul final al descompunerii termice îl constituie $Li_4P_2O_7$.

DZIUBA, E. D., MELNIKOVA, R. I., BORISOVA, E. E. şi DUNEŢ, R. A., J. Neorg. Him., **23**, nr. 9, sept. 1979, p. 2 308—2 312.

**Percloraluminaţii de litiu.** S-a cercetat interacţiunea dintre $LiAlCl_4$ şi acidul cloric şi dintre $AlCl_3$ şi $LiAlCl_4$ cu soluţii de $LiClO_4$ în acid cloric, în absenţa percloratului de oxoniu. Reacţia dintre $AlCl_3$ şi $LiClO_4$, în prezenţa oricărui exces de $LiClO_4$ se termină practic după înlocuirea a circa 50% ioni clorură prin ioni perclorat, iar solvoliza compusului $LiAlCl_4$ merge pînă la capăt. La un raport molar iniţial $LiAlCl_4$: $LiClO_4$ = 1 : 1, s-a obţinut un nou compus, anume pentapercloraluminatul de litiu, cu formula: $Li_2[Al(ClO_4)_5]$.

NIKITINA, Z. K. şi ROSOLOVSKI, V. I. J. Neorg. Him., **23**, nr. 9, sept. 1978, p. 2 346—2 349.

## SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

**Studiul apariţiei centrilor de cristalizare ale unor faze noi pe suporturi de Ge, Si, GaAs.** Cu ajutorul microscopului electronic şi a electronografiei s-au cercetat fazele iniţiale de creştere a peliculelor epitaxiale de selenură de cadmiu pe suport orientat (111) de germaniu, siliciu şi arsenură de galiu, sub un vid de circa 5—$10^{-3}$ Pa, în volum cvasiînchis, la temperaturi de 350—650°C. S-a stabilit că apariţia fazei noi are loc în adînciturile provocate prin decaparea prealabilă a suportului şi că relieful geometric al acestuia exercită un rol decisiv asupra cineticii de formare a primului strat. În domeniul temperaturilor mai ridicate, apariţia centrilor de creştere este însoţită şi de reacţia chimică a condensatului cu stratul oxidic al suportului.

MURAVIEVA, K. K., J. Pricl. Him., **51**, nr. 9, sept. 1978, p. 2 004—2 007.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Teoria bazată pe aromaticitate a reacţiilor periciclice.** Energia de rezonanţă de tip Dewar este un excelent indice de aromaticitate a compuşilor conjugaţi. El este definit drept diferenţa dintre energia unui compus conjugat şi energia unei „structuri localizate". În ultimii trei ani, autorul a dezvoltat o teorie analitică a aromaticităţii cu ajutorul teoriei HMO şi a introdus în formulare un polinomial caracteristic pentru o „structură localizată" a unui compus conjugat pe care a denumit-o „polinomial de referinţă". Energia $\pi$ calculată pe baza unui polinomial de referinţă poate fi interpretată ca energia $\pi$ pe care compusul ar putea să o posede dacă ar fi de natură complet olefinică. În modul acesta se poate evalua energia de rezonanţă aromatică pentru orice specie de compus conjugat şi a ionilor săi.

Aceeaşi definiţie pentru energia de rezonanţă poate fi aplicată şi compuşilor conjugaţi, în stare excitată. Ea poate fi utilizată ca un indice nou de reactivitate pentru posibilitatea unor reacţii periciclice. În discuţiile prezentate în articol, criteriul de aromaticitate într-o specie în stare excitată electronic este considerat drept o comparaţie a energiilor $\pi$ ale compusului şi structurii sale localizate, în cazul cînd ambele structuri sînt într-o stare de excitare echivalentă, dar de energie de excitare cea mai joasă, aceasta fiind cea mai importantă. Sînt discutate energiile de rezonanţă ale anulenelor în starea de excitare cea mai mică, reacţiile periciclice cu o stare de tranziţie monociclică, reacţiile periciclice cu o stare de tranziţie policiclică. Se constată că prevederile bazate pe diferenţa de energie între starea de tranziţie periciclică şi reactant (sau reactanţi) este în general în bună concordanţă cu datele experimentale.

AIHARA, J., Bull. Chem. Soc. Japan., **51**, nr. 6, iun. 1978, p. 1 788—1 792.

**Reducerea acizilor dicarboxilici nesaturaţi în prezenţă de $H_4Ru_4(CO)_8$[(—) — DIOP]$_2$.** În laboratorul autorilor a fost pusă la punct sinteza unui „clatrat" de hidrură de ruteniu, $H_4Ru_4(CO)_{12}$, pornind de la $Ru_3(CO)_{12}$ şi unii derivaţi fosfinici. Substituţia unei părţi din oxidul de carbon în acest compus cu liganţi asimetrici, ca (—) — DIOP, adică [(—) — 2,3-O-diizopropiliden-2,3-dihidroxil-1,4-bis(difenilfosfino)butan a permis obţinerea unui „clatrat" metalic ce poate fi folosit în domeniul catalizei asimetrice în fază omogenă şi, în special, la hidrogenarea unor substraturi nesaturate, ca, de exemplu, olefine, cetone, cetoxime, acizi carboxilici nesaturaţi.

În articolul prezentat se arată rezultatele obţinute la hidrogenarea acizilor itaconic, mezaconic şi citraconic în prezenţă de $H_4Ru_4(CO)_8$[(—)-DIOP]$_2$. S-a constatat că la hidrogenarea acizilor citraconic şi mezaconic rezultă, în afară de acidul (—)-(S)-metilsuccinic, un amestec de $\gamma$-lactone, a cărui compoziţie depinde de substrat şi de temperatura de reacţie, pe cînd în cazul acidului itaconic rezultă, în afară de amestecul de $\gamma$-lactone, acidul metilsuccinic racemic.

BIANCHI, M., PIACETI, F., MENCHI, G., FREDIANI, P., MATTEOLI, U., BOTTEGHI, C. GLADIALI, S. şi BENEDETTI, E., Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 7, iul. 1978, p. 588—592.

**Sinteza şi studiul peroxizilor $\gamma$-silicoacetilenici.** S-a cercetat reacţia dintre alcoolul $\gamma$-silicoacetilenic, apă oxigenată şi hidroperoxizii alchilici terţiari. În urma reacţiei s-au format un nou tip de peroxizi acetilenici, cu atomul de siliciu fixat în poziţia $\gamma$ în grupa peroxidică. Peroxizii sintetizaţi sînt termostabili, hidrofobi, lipsiţi de toxicitate şi stabili la hidroliză. Se preconizează utilizarea lor ca iniţiatori termostabili şi modificatori în reacţiile de polimerizare. Se dau o serie de reţete de lucru pentru obţinerea compuşilor din categoria arătată.

VILENSKAIA, M. R., PETROVSKAIA, P. A., MANCIUR, L. P. şi PUCIN, V. A., J. Obşcei Him., **48**, nr. 8, aug. 1978, p. 1 735—1 738.

**Reducerea unor compuşi organici cu titan (III) generat electrochimic.** Oxidarea electrochimică a titanului sub formă metalică în prezenţa unei faze electrolitice în mod esenţial neapoase duce la specii de titan (III) în soluţie. S-a arătat că această metodă de a produce $TiX_3$ (X fiind un anion) poate servi ca bază pentru o metodă convenabilă de a reduce în situ anumite grupe funcţionale organice (sulfoxid, oximă, halocetonă, acid vinildicarboxilic şi nitroaromatice). S-a stabilit pentru fiecare caz stoichio-

metria reacției, constatîndu-se că aceasta corespunde oxidării $TiX_3$ și formării compusului organic corespunzător. Randamentele sînt comparabile celor raportate în experiențele care fac uz de clorură titanoasă în soluție apoasă.

CHRISTOFIS, O., HABEEB, J. J., STEEVENSZ, R. S. și TUCK, D. G., Can. J. Chem. **56**, nr. 17, sept. 1978, p. 2 269—2 272.

**Sinteza și proprietățile de complexare ale acidului 3-bis(carboximetil)aminometil-2-oxi-4-sulfobenzoic.** A fost sintetizat un nou reactiv de complexare — acidul 3-bis(carboximetil)aminometil-2-oxi-5-sulfo-benzoic—și s-au cercetat proprietățile acestuia în diferite reacții de complexare. S-a stabilit că noul complexon prezintă o capacitate de complexare ridicată, legată de creșterea bazicității oxigenului din grupa hidroxilului fenolic, datorită introducerii în aceasta, în poziția *orto*, a unei grupe carboxilice. Prin aceasta se asigură o mare capacitate de complexare în raport cu hidroxizii unor metale, fenomen care își găsește aplicații în chimia analitică.

TIMAKOVA, L. M., JADANOV, V. B., IAROȘENKO, G. F., POLEAKOVA, I. A., TEMKINA, B. I. și LASTOVSKI, R. P., J. Obșcei Him., **48**, nr. 8, aug. 1978, p. 1 846—1 850.

**Reacția 1 1-difenilpropenei cu clorura stanică și acidul clorhidric.** S-a constatat că $SnCl_4$ și HCl reacționează cu 1,1-difenilpropena, formînd la echilibru o mică cantitate de ioni difeniletilcarboniu. Nu s-a putut detecta nici o altă reacție ulterioară, iar echilibrul dintre cei trei reactanți poate fi determinat din absorbția în U.V. a ionului carboniu. S-a măsurat de asemenea conductivitatea electrică a soluțiilor. Rezultatele sînt concordante cu formarea sării ionului carboniu cu anionul $SnCl_5^-$. La concentrațiile de sare formate în cursul acestor experiențe (aproximativ $10^{-5} — 10^{-4}$ m), sarea este aproape complet disociată în ioni liberi în soluție de clorură de metilen. Constanta de echilibru pentru formarea sării este 2,0 $m^{-2}$ la 30°C, iar constanta de disociere în ioni este de 4,4 . $10^{-4}$ m. Căldura globală de reacție a formării sării ionilor carboniu este de 8,8 kcal, din care cea mai mare parte poate fi atribuită formării inițiale a sării nedisociate.

BYWATER, S. și WORSFOLD, D. J., Can. J. Chem., **56**, nr. 15, 1 aug. 1978, p. 2 093—2 095.

**Despre obținerea, proprietățile și utilizarea polimerilor hidrofili și reactivi.** Se dă o trecere în revistă a rezultatelor lucrărilor efectuate la Institutul de chimie macromoleculară al academiei de științe din Cehoslovacia privind obținerea, proprietățile și utilizarea polimerilor hidrofili și reactivi. În introducere se rezumă dezvoltarea de pînă acum a polimerilor hidrofili pe bază de metacrilat de 2-hidroximetil și se schițează noile direcții de cercetare. Se menționează dificultățile și problemele legate de elaborarea unor produse ideale, tolerabile de corp și sînge. La cercetarea polimerilor solubili, aspectele medicinale au și ele un rol important. În principiu este vorba de cunoașterea posibilităților generale de obținere și a condițiilor de utilizare a acestor materiale. În continuare se descrie domeniul intens cercetat al polimerilor reactivi și insolubili. Activitatea se concentrează asupra elaborării polimerilor cu grupe aldehidice și expoxidice, care pot fi modificate foarte simplu, în vederea unor alte utilizări. Se indică unele posibilități.

KÁLAL, J., DROBNIK, J. și ŠVEC, F., Z. Chem. (Leipzig), **18**, nr. 10, oct. 1978, p. 359—364.

## MEDICAMENTE

**Sinteza și proprietățile farmacologice ale eterilatului — un nou derivat al acidului acetilsalicilic.** Deși acidul acetilsalicilic este cel mai bun medicament antipiretic și analgesic antiinflamatoriu, folosit cu excelente rezultate în tratamente ale bolilor reumatismale, acțiunea lui terapeutică este deseori însoțită de perturbări digestive, de multe ori grave. În articol se descrie sinteza și unele proprietăți fizice și chimice ale unui nou derivat al acidului acetilsalicilic, anume *o*-acetoxibenzoat de 2(*p*-acetamidofeniloxi)-etil, denumit de autori eterilat. Compusul a fost obținut prin adăugare de *p*-2(hidroxietoxi)-acetanilidă și $(C_2H_2)_3N$ la o soluție cloroformică de clorhidrat de acid *o*-acetoxibenzoic, fierberea amestecului la reflux, timp de cîteva ore, spălarea soluției cu apă, uscare cu sulfat de magneziu și evaporarea solventului în vid. După recristalizare în etanol se obține produsul cu un randament de 70%, sub formă de pulbere microscristalină albă, solubilă în diferiți solvenți organici. Stabilitatea lui permite stocare în condiții normale, fără descompunere. În continuare a fost studiată acțiunea farmacologică a eterilatului, în comparație cu cea a acidului acetilsalicilic și a benorilatului, cu care compusul se înrudește, ambii fiind esteri ai aceluiași acid. Studiul referă acțiunea antiinflamatorie și cea analgesică a preparatelor, precum și toxicitatea și efectele asupra sistemului digestiv. S-a constatat că toleranța eterilatului este superioară celei a benorilatului.

SUNKEL, C., CILLERO, F., ARMIJO, M., PIÑA, M. și ALONSO, S., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **28(II)**, nr. 10, oct. 1978, p. 1 692—1 694.

**Agenți de inhibare a tumorilor. 8. Derivați ai acidului barbituric 5-aminometinilat.** Dintre derivațiile pirimidinici care au rol deosebit ca agenți de inhibare a tumorilor, se remarcă în mod însemnat derivații 5-substituiți prin acțiunea lor. Un nou procedeu pentru obținerea unor derivați 5-substituiți ai pirimidinei, în special ai acidului barbituric, se bazează pe reacția de aminometinilare, la care are loc reacția dintre s-triasină și un compus cu H activ. După principiul aminometinilării, acizii barbiturici, în urma reacției cu s-triazină, sînt trecuți în acizi 5-formimidoilbarbiturici. Reacția poate fi aplicată și acizilor barbiturici 1-substituiți și 1,3-disubstituiți. După introducerea grupei formimidoil în poziția 5 din sistemul ciclic al acidului benzoic se realizează o accentuată acțiune inhibitoare a tomorilor la unele specii de leucemie și limfomă.

KREUTZBERGER, A., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 1978, nr. 10, oct. 1978, p. 1 684—1 687.

## LACURI ȘI VOPSELE

**Noi cercetări efectuate asupra unor rășini alchidice care se diluează cu apă și se usucă la aer.** Se face o scurtă trecere în revistă a dezvoltărilor înregistrate în domeniul unor lianți diluabili cu apa și care se reticulează în aer. La studiul proceselor de uscare a unor lacuri solubile în apă s-au ales doi lianți diluabili cu apă, și anume: un liant pe bază de acid gras din ulei de in, modificat cu izocianat și rășină fenolică (circa 30% conținut de ulei) și un liant pe bază de acid gras din ulei de soia, modificat cu izocianat (circa 50% conținut de ulei). Au fost studiate următoarele aspecte: pierderea în amină în timpul procesului de uscare oxidativă, acceptarea de oxigen și scindarea de amină în decursul uscării la aer, cercetarea îngălbenirii din cauza uscării la aer, posibilitățile de întroducere pentru uz tehnic a unor lianți care se diluează cu apă și se usucă la aer.

DHEIN, R., POHL, H. U. și SCHOEPS, J., Farbe Lack, **84**, nr. 9, sept. 1978, p. 680—686.

**Probleme ivite la măsurarea culorii unor cerneluri de tipar negre, înfrumusețate.** Cernelurile de tipar pigmentate cu negru de fum au de obicei o nuanță cafenie, din care cauză sînt „înfrumusețate" cu pigmenți de culoare albastră. Acest efect de înfrumusețare poate fi măsurat cu multă greutate, atît din cauza intensităților slabe ale reflecției, cît și din cauza perturbărilor provenite de la luciul și omogenitatea tiparului. Punctul central al articolului prezentat constă în stabilirea unui procedeu tehnic de măsurare a unor cerneluri negre înfrumusețate. Procedeul se bazează pe evaluarea înfrumusețării nuanței negre cu ajutorul unor măsurători de transmisie pe tiparuri efectuate pe suporturi transparente de tipar. Se dau și indicații cu

privire la caracterizarea, prin măsurători colorimetrice, a unor probe aproape negre. Se arată că dezvoltarea tehnicii de măsurare a culorii negre înfrumusețate trebuie să fie completată cu experiență în ceea ce privește influența asupra impresiei vizuale avută de structurile suprafețelor, diferențele de nuanțe, condițiile de observație și de iluminare, precum și de alți parametrii.

GLÄSER, F., Farbe Lack, **84**, nr. 8, aug. 1978, p. 579—584.

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Hidratarea acetilenei în fază gazoasă pe molibdat de cobalt.** Hidratarea acetilenei în fază gazoasă a fost studiată în prezența a numeroase sisteme catalitice. În lucrarea prezentată, hidratarea acetilenei a fost studiată pe catalizatorul HT 300-S de la Harshaw (3% Co 0,13% $MoO_2$ pe $\gamma$-$Al_2O_3$), de uz industrial în procese de desulfurare. Experimentările au fost efectuate într-un microreactor cu flux, umplut cu catalizator și legat cu un cromatograf pentru gaze în vederea efectuării analizelor. Ele au urmărit studierea influenței temperaturii și presiuni de reacție, a vitezei volumare a reactanților și a raportului molar apă/acetilenă din amestecul de alimentare asupra conversiei acetilenei și asupra selectivității la acetaldehidă. Rezultatele obținute par interesante întrucît permit prevederea unei posibilități de conducere a reacției spre o selectivitate la acetaldehidă de aproape 100%, operînd la un nivel de conversie satisfăcător din punct de vedere industrial și competitiv cu cel realizat cu catalizatorul pe bază de fosfat de calciu și cadmiu, aplicat industrial în U.R.S.S.

ALBANESI, G., MOGGI, P. și CPSTA, M. Chim. Ind. (Milano), **60**, nr. 7, iul. 1978, p. 593—594.

**Configurația optimă a instalațiilor industriale pentru distilarea primară și fracționarea acizilor grași naturali.** Articolul tratează modul cum, pe de o parte, o conexiune și o construcție convenabilă a elementelor individuale permit reducerea cheltuielilor de exploatare, avînd în vedere o continuă creștere a costului de energie, iar pe de altă parte, cum în același timp este posibilă o ameliorare a calității, printr-un tratament mai îngrijit al acizilor grași superiori, foarte sensibili din punct de vedere termic și oxidativ, în special al celor care conțin legături duble. Conform principiului elaborat de autori pentru asemenea sisteme sensibile, tratamentul atît pentru distilarea primară, cît și pentru fracționare se divide pe trei secții ale instalației: stadiul preliminar pentru degazare, deshidratare și dezodorizare, distilarea principală într-una sau mai multe trepte și stadiul final al separării gudronului. Sînt luate în considerare, în afară de problemele protecției mediului ambiant, mai cu seamă influențele exercitate de încălzire, de timpul de ședere și de densitate.

STAGE, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **104**, nr. 16, 5 oct. 1978, p. 445—453.

## PETROCHIMIE

**Procese de prelucrare a petrolului — 1978.** Articolul cuprinde o prezentare a proceselor actuale de prelucrare a țițeiului. O introducere sintetică expune principalele tendințe manifestate în grupele de procese: cracare, hidrotratare, reformare catalitică, izomerizare, alchilarea izobutanului, rafinare cu solvenți. Dintre procesele de hidrotratare sînt prezentate 37 de procedee, iar dintre procesele de rafinare cu solvenți, 33 de procedee, ceea ce atestă extinderea actuală a tehnologiei pentru îmbunătățirea calității produselor intermediare sau finite. Gama acestora este foarte largă, de la gaze lichefiate la uleiuri și ceară. Pentru fiecare procedeu descris (în total sînt 116) se expun: scopul aplicării, materia primă, produsul obținut, descrierea fluxului tehnologic însoțită de schema de principiu, randamente și aspecte economice, numărul și capacitatea instalațiilor industriale, sursa bibliografică și titularul licenței.

* * * Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 9, sept. 1978, p. 97—224.

**Studiul cu microscopicul electronic, al parafinelor din țiței și al fracțiunilor separate cu ajutorul sitelor moleculare.** Prin studiul cu ajutorul microscopului electronic al parafinelor macro- și microcristaline, precum și al fracțiunilor acestora separate cu site moleculare, autorii au stabilit că, în substanțele inițiale, cristalele lamelare caracteristice parafinelor normale, precum și cristalele aciculare, respectiv „mal" caracteristice parafinelor inelare, respectiv izoparafinelor, s-au format unele lîngă celelalte, pornind din nuclee independente. Cu sitele moleculare, cristalele lamelare pot fi separate de cristalele în formă de ace și de „mal". Aceasta dovedește totodată selectivitatea ridicată a separării cu ajutorul sitelor moleculare și în domeniul maselor moleculare ale parafinelor solide, macro- sau microcristaline, din petrol. Din cele constatate se poate trage concluzia că caracteristicile sesizabile macroscopic ale oricărei parafine solide din petrol sînt determinate în primul rînd de componentele prezente în majoritate în substanța respectivă. Aceasta explică — cel puțin în mare parte — deosebirile dintre proprietățile funcționale ale parafinelor macrocristaline conținînd 80—90% *n*-parafine și ale parafinelor microcristaline cu 10—30% *n*-parafine. Într-o parafină din petrol cu proprietăți macroscopice date, componentele de diferite tipuri (normal și nenormal) pot fi sesizate separat cu ajutorul microscopului electronic, putîndu-se chiar estima raportul dintre ele, ceea ce va putea permite elaborarea unei metode semicantitative de determinare.

SZERGÉNYI, I. și BAUMANN, M., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 7, iul. 1978, p. 331—336.

## CHIMIE ANALITICĂ

**O nouă metodă de obținere a concentratelor analitice.** În vederea măririi sensibilității metodelor de determinare a microelementelor, în prezent se aplică pe larg metode analitice cu concentrarea prealabilă a elementelor prin extracție. Autorii au elaborat metode de obținere ale unor concentrate analitice de Ag, Au și Ge, folosind drept agent de extracție în fază lichidă sărurile de diantipirilmetan, în care coeficientul absolut de concentrare a microelementelor era, corespunzător, de 1000, 250 și 200. În concentratele analitice, Ag, Au și Ge au fost determinați apoi spectrofotometric.

PETROV, B. I. și GALINOVA, K. G., J. Analit. Him., 33, nr. 8, aug. 1978, p. 1 481—1 487.

**Utilizarea titrării bipotențiometrice pentru determinarea diferitelor forme de $P_2O_5$ în superfosfatul pulbere.** A fost pusă la punct o nouă metodă de determinare a $P_2O_5$ în îngrășămintele chimice, bazată pe titrarea bipotențiometrică, în care se utilizează măsurarea potențialului de separare între doi electrozi de polarizare identici. Valoarea potențialului de separare se determină cu ajutorul unui milivoltmetru electronic. Noua metodă analitică propusă se caracterizează prin rapiditate și precizie.

BERÁNEK, J., HEGNER, P., PACL, Z., și NOVOTNÝ, P., Chem. Prům., **28**, nr. 8, aug. 1978, p. 401—403.

**Determinarea selectivă a aluminiului în prezența indiului prin metodă spectrofotometrică.** Determinarea selectivă a aluminiului cu sulfonitrofenol S, în prezența indiului, a fost efectuată într-un amestec de propanol și acid acetic (raport 1:3), în prezență de acid fosforic, la un conținut de apă de 2—3% volumare. Metoda elaborată permite identificarea unor cantități de 0,2—5,0 μg Al în 25 ml soluție, în prezența a 30—40 mg indiu. Ea a fost verificată pe amestecuri sintetice de soluții și apoi aplicată pentru determinarea aluminiului în indiul metalic.

SAVVIN, S.B., PETROVA, T. V. și MONGUȘ, K. D., J. Analit. Him., **23**, nr. 8, aug. 1978, p. 1 552—1 557.

**Unele reacții chimice în spațiul dintre electrozi și rolul lor în analiza spectrochimică, 24. Comportarea oxizilor metalici în arc într-o atmosferă constantă**

**de Ar. Rolul curentului cu electrozi auxiliari RW II.** S-a studiat comportarea materialelor în arcul electric pe amestecuri de cinci oxizi metalici ($Ag_2O$, CuO, PbO, CoO şi ZnO) cu pulbere de carbon. Cantitatea de CO rezultată în cursul formării arcului electric, iar în cazul CuO şi PbO, intensitatea liniilor din spectru, a fost măsurată ca o funcţie de curent. La curenţi slabi, reacţia apare în jurul punctului de ardere a arcului, ducînd la o excitaţie catodică mai puternică. Intensităţile liniilor din spectru cresc şi ele cu excitaţia catodică. Cînd curentul creşte, tot electrodul purtător devine incandescent. În cazul utilizării RW II drept electrozi purtători, temperatura anodului creşte într-o măsură mai mare. De aceea, la curenţi cu intensitate mai mare, excitaţia anodică duce la reacţii mai puternice şi intensităţi de linii mai accentuate.

SZABÓ, Z. L. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **96**, nr. 3, (1978), p. 201—208.

## APE REZIDUALE

**Condiţii pentru precipitarea unor metale grele din ape reziduale prin procesul cu soluţie de var sulfurat (polisulfură de calciu).** Într-o lucrare precedentă s-a dezvoltat un nou proces chimic de precipitare, care foloseşte „o soluţie de var sulfurat" ca unic coagulant pentru precipitarea unor metale grele din ape reziduale, sub formă de sulfuri sau hidroxizi. Conform cineticii aparente, reacţiile principale pentru precipitarea metalelor grele în acest proces pot fi sumarizate:

$$CaS_x + 1/2O_2 \rightarrow CaS_2O_3 + (x - 2)S,$$

$$CaS_x + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + H_2S + (x - 1)S.$$

$CaS_x$, care este componentul principal al soluţiei, reacţionează cu $O_2$ sau $CO_2$ introdus în apa reziduală punînd în libertate $CaS_2S_3$, $H_2S$ şi S. Urmează precipitarea metalelor grele bivalente sub formă de sulfuri, iar cele trivalente, sub formă de hidroxizi. În studiul prezentat au fost urmărite condiţiile optime de precipitare. Ele au fost efectuate experimental, într-un recipient cu agitare, la diferite valori de *p*H, temperatură şi concentraţii iniţiale de metale grele, precum şi la diferite viteze de agitare cu gaz (aer atmosferic şi $CO_2$). S-a constatat că îndepărtarea metalelor grele din ape reziduale a fost efectuată optim la valori de *p*H cuprinse între 3 şi 11 şi la temperaturi de la 10 la 85°C. Viteza de agitare cea mai favorabilă este de 10 Hz. Cantitatea stoichiometrică de coagulant este suficientă pentru coagularea metalelor grele cînd concentraţiile sînt mai mari de 100 p.p.m.; cînd concentraţiile sînt mai mici de 100 p.p.m., este necesar un surplus de coagulant datorită proprietăţilor coloidale ale precipitatelor.

ARATANI, T., YAHIKOZAWA, K., MATOBA, H., YASUHARA, S. şi YANO, H., Bull. Chem. Soc. Japan., **51**, nr. 6, iun. 1978, p. 1 755—1 760.

## DIVERSE

**Economie de energie prin folosire de izolări din fibre ceramice.** Un număr foarte mare de camere de combustie, reactoare de reformare şi sobe de cracare sînt îmbrăcate, total sau parţial, cu foi din fibre ceramice, fiecare izolare fiind adecvată construcţiei peretelui, temperaturii de lucru şi naturii conţinutului cuptorului. În ultimii ani, asemenea foi au fost introduse cu succes la căptuşirea zonelor de convecţie în cuptoare din industria petrochimică. În locurile unde apar gaze fierbinţi, cu viteză mare de trecere, se recomandă folosirea unor filţuri ude ca poziţii frontale. Prin utilizarea fibrelor ceramice ca material de îmbrăcat camere de combustie sau reactoare de reformare se realizează o apreciabilă scădere a consumului de energie, atît ca urmare a proprietăţilor de izolare bună a fibrelor, cît şi a tehnicelor de izolare aplicate. Alte avantaje sînt durata mai scurtă necesară reparaţiilor şi efectuarea mai rapidă a inspecţiilor, ambele aspecte de interes economic, apoi o mai bună acţiune de izolare, stabilitate chimică, mănuire mai uşoară, silenţiozitate mai bună şi greutate mai mică. Datorită multitudinii de forme de produse puse astăzi la dispoziţie, se întrevăd variate posibilităţi de folosire a fibrelor ceramice drept material izolant economic. Unele din aceste posibilităţi sînt discutate în articol.

BARROWS, G. L., Chem. Ind., **30**, nr. 10, oct. 1978, p. 585—587.

**Aparat pentru studii cinetice.** În studiul cineticii reacţiilor chimice sau biochimice între lichide sau soluţii este necesar să se scoată, la intervale regulate, probe din amestecul de reacţie. În articol se prezintă un aparat pentru studii cinetice, care poate fi folosit în special la temperaturi apreciabile peste temperatura camerei. Aparatul constă din două baloane în care se introduc reactanţii sau soluţiile lor, separat. După o echilibrare termică, conţinutul balonului mai mic este trecut prin aplecare în balonul mai mare, unde cele două lichide sînt amestecate. După aceea, la intervale regulate, se scot, sub presiune, mici probe din amestecul de reacţie într-un flacon separat, pentru a fi apoi analizate. Aparatul poate fi adaptat şi pentru studiul unei reacţii în absenţă de oxigen sau într-o atmosferă specifică de gaz.

Se descrie de asemenea un aparat pentru studierea cineticii unor reacţii eterogene solid/lichid sau a vitezei de adsorbţie dintr-o soluţie de către un solid sub formă de pulbere. Aparatul constă dintr-un recipient cu pereţi dubli (pentru termostatare cu apă care circulă) în care se introduce soluţia. După echilibrare termică, se adaugă pulberea, de asemenea termostatată, şi se agită totul pe cale magnetică. La intervale regulate se scot probele necesare, prin aspiraţia printr-o frită de sticlă prinsă într-un tub înplîntat în soluţie. Dacă studiul trebuie efectuat într-o atmosferă lipsită de oxigen, se barbotează în soluţie azot pur.

MALATI, M. A. şi ROPHAEL, M. W., Lab. Practice, **27**, nr. 7, iul. 1978, p. 572.

**O nouă reevaluare a situaţiei gazului natural.** Producţia mondială de gaze naturale a fost în anul 1976 de 1700 miliarde $m^3$. O parte din aceasta cuprinde gazul natural folosit pentru ars (în special gazul natural asociat ţiţeiului) şi gazul injectat în zăcămintele de ţiţei în scopul menţinerii presiunii în strat. Cantitatea totală de gaz natural comercializată în 1976 a fost de 1349 miliarde $m^3$; în anul 1977 se apreciază o creştere de 3,3% faţă de anul 1976. În tabele se prezintă date privind producţia comercializată de gaze naturale pentru anii 1976 şi 1977, precum şi rezervele sigure, la 1 ianuarie 1970 şi la 1 ianuarie 1978, pe zone geografice şi pe ţări. De asemenea, se estimează durata rezervelor sigure, considerîndu-se consumul la nivelul anului 1977. Se prevede ca ţările mari consumatoare de energie (S.U.A., Japonia, Europa de vest) să importe, începînd din anul 1980, cantităţi sporite de gaz metan. Acest fapt va conduce la o nouă reevaluare a preţului gazului natural.

LUMSDEN, A., Petrol. Econom., **45**, nr. 8—9, aug.-sept. 1978, p. 257—260.

**INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE**
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

**REVISTA DE CHIMIE**
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 2010, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15.25.80 sau 49.65.80 int. 148; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România, Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10634/1978

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

# romanian original drugs

ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
ASPATOFORT®—hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
BOICIL FORTE® — antialgic, relaxant agent
COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
ETO® — eye ball general extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
FOLCISTEINA® U—non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
GASTROFIBRAN®—anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
GEROVITAL $H_3$® — general and topical eutrophic factor
METASPAR®— hepatotrophic and hepatoprotective agent
PELOX® — anti-inflammatory, antialgic, decongestive, biotrophic, stimulant factor
STREVITAL® — major tuberculostatic factor
TROFOPAR® — liverprotecting drug
ULCOSILVANIL® — anti-atherogenous, biostimulating, vasodilating, pyloric, peptic anp duodenal spasmolithic for the treatment of gastro-duodenal ulcers

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

**CHIMIMPORTEXPORT**
10, Republicii Blvd.
Telephone : 16.06.36

Telex : 011184, 011185
P.O.B. : 1—74
Cables : CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — Romania

1979 APR 10

# romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

**danubiana**

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

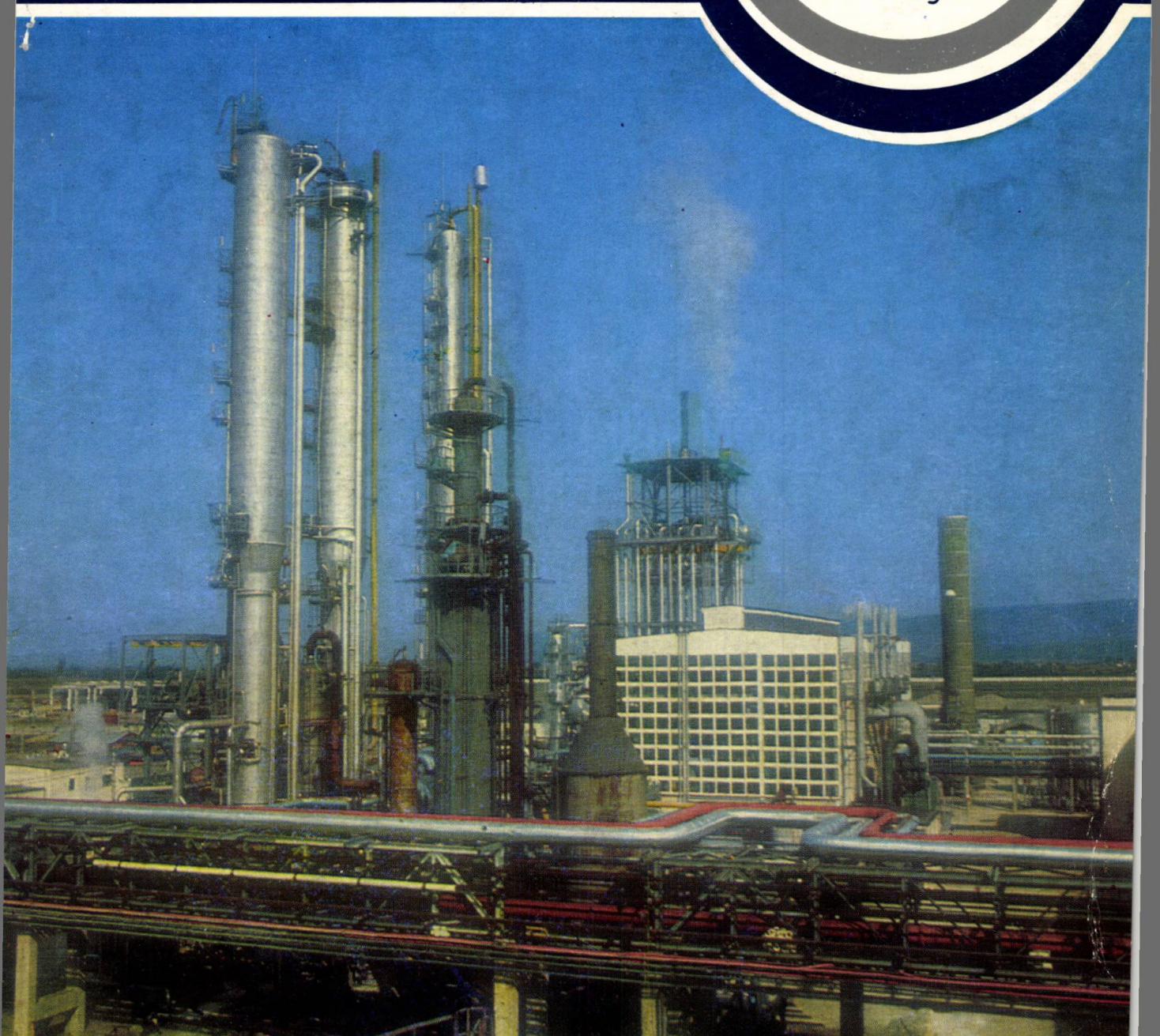
202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

E 1446

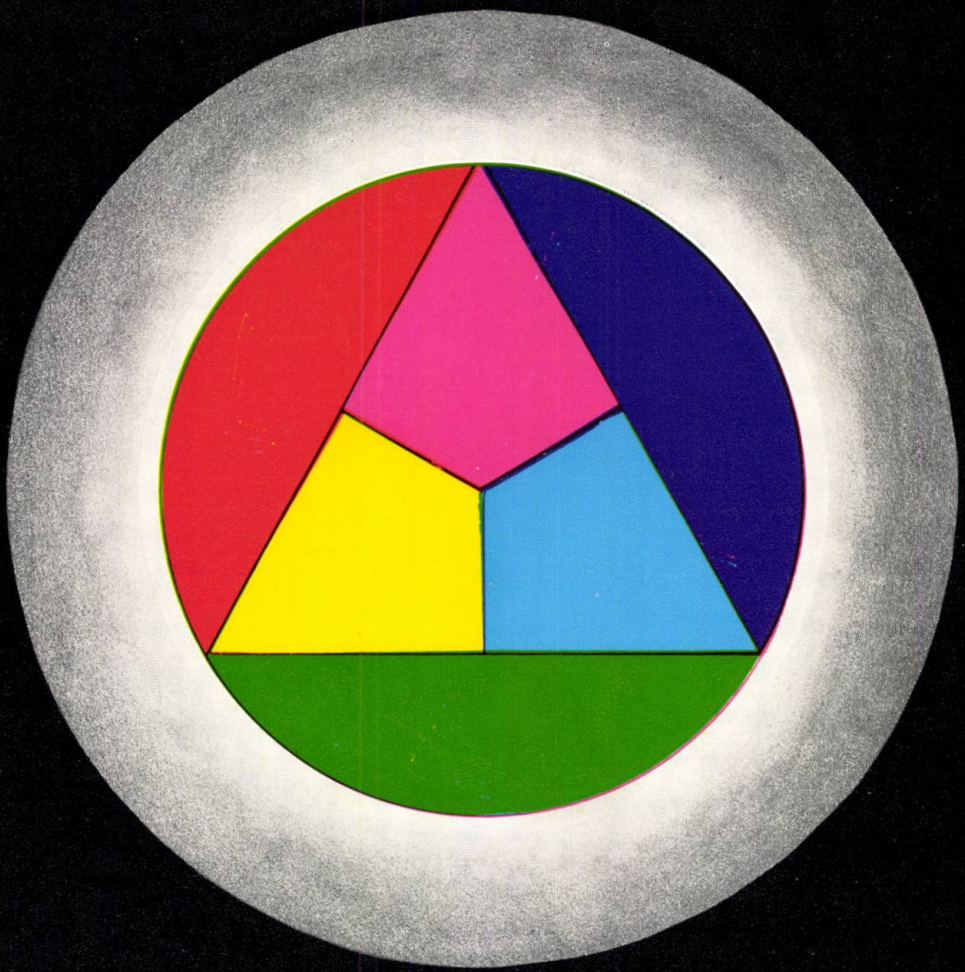
# revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

martie 1979
3
vol. 30 · pag. 301–404



★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ★



# ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 20 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREŞTI

CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Bvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011185
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

1979 MAJ 10


# revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

martie 1979
3
vol. 30 • pag. 301–404


MŰSZAKI KÖNYVTÁR BUDAPEST 1883


**Editorial** 209

F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI şi GH. SURPĂŢEANU
**Alchilarea toluenului cu etanol şi izopropanol. III. Studiu termodinamic al alchilării cu izopropanol** 211

S. D. RAŞEEV şi M. C. GEORGESCU
**Hidrodezalchilarea termică a alchilbenzenilor. I. Studiu cinetic al hidrodezalchilării termice a toluenului** 215

E. ŞTEFANCU
**Folosirea coloranţilor azoici ca reactivi analitici** 220

M. BREZEANU, C. MANDRAVEL, M. GUŢUL şi L. TODAN
**Studiul unor combinaţii complexe heteronucleare, ale cuprului şi zincului, cu hidrazina ca ligand** 224

A. POP şi M. STANCA
**Studiul chemosorbţiei oxigenului pe catalizator de pentoxid de vanadiu** 227

I. UDREA şi E. NICULESCU
**Conversia monoxidului de carbon cu vapori de apă. Cinetica reacţiei pe catalizator de $Cu-ZnO-Al_2O_3$** 231

C. CALISTRU şi M. HINTS
**Procesul caustificării carbonatului de sodiu cu dolomit calcinat** 234

D. CARTIANU
**Calculul compoziţiei amestecului $CH_4 + CO_2 + H_2O$ la echilibru** 241

F. E. DANEŞ şi D. GEANĂ
**Calculul compoziţiei de echilibru în sisteme gazoase cu reacţii chimice simultane, la presiuni înalte** 244

I. CURIEVICI şi V. NAGACEVSCHI
**Modelul matematic hidraulic al unui taler în regim dinamic** 249

H. M. MOŢIT
**Metodă de conversiune a scalelor de debit ale rotametrului, corespunzătoare diferitelor fluide de măsurare** 253

V. I. POP, V. TRUŞCĂ, M. BĂLAN şi M. MANEA
**Desulfurarea prin stripare a unor surse de ape reziduale** 257

C. LUCA, A. F. DĂNEŢ şi M. TĂRĂBÎ
**Aparat pentru determinarea mercurului din ape reziduale** 260

V. ARMEANU şi S. VIŞAN
**Studiu spectrofotometric al sistemului α-furoinoximă-vanadiu pentavalent** 265

L. KÉKEDY
**Determinarea unor cantităţi de oxigen de ordinul părţi pe bilion** 269

A. PRONOVICI şi A. PAVEL
**Examinarea nedistructivă, depistarea fisurărilor corosive şi eliminarea acestora la sudurile mantalei unui rezervor sferic de 1000 $m^3$ pentru amoniac lichid** 272

**SCURTE COMUNICĂRI**

I. DRĂGUŞIN şi V. ARMEANU
**Noi reactivi pentru determinarea bariului şi a sulfaţilor. Derivaţii hologenaţi ai reactivului Carboxiazo III** 278

E. JERCAN şi J. GHEOCALESCU
**Cromatografia prin schimb ionic şi coloane cuplate în analiza ionilor metalici** 279

B. A. DEMIAN V. BORBELY, FR. KEREK, B. BADER, M. CÎRSTEA şi E. DRĂGUŞIN
**Analiza prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă a unor derivaţi sim-triazinici** 281

**Cronică 208 • Noutăţi pe meridiane 282 • Din ţările socialiste 288 • Documentare 291 • Recenzii 219, 223, 243, 290 • Brevete 226, 248, 252, 256**


COPERTA: Combinatul de îngrăşăminte chimice-Bacău. Vedere parţială

# CONTENTS


F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI, GH. SURPĂŢEANU

**The Alkylation of Toluene with Ethanol and Isopropanol. III. The Thermodynamic Study of the Alkylation with Isopropanol.** 211

S. D. RAŞEEV, M. C. GEORGESCU

**The Thermal Hydrodealkylation of the Alkyl Benzenes. I. The Kinetic Study of the Thermal Hydrodealkylation of Toluene.** 215

E. ŞTEFANCU

**The Use of The Azoic Dyestuffs as Analytical Reagents.** 220

M. BREZEANU, C. MANDRAVEL, M. GUŢUL, L. TODAN

**The Study of Some Complex Heteronuclear Complexes of Copper and Zinc, with Hydrazine as a Ligand.** 224

A. POP, M. STANCA

**Study of the Oxygen Chemisorption on a Vanadium Pentoxide Catalyzer** 227

I. UDREA, E. NICULESCU

**The Conversion of the White Damp with Watervapors. The Kinetics of the Reaction on a Cu—ZnO—$Al_2O_3$ Catalyst.** 231

C. CALISTRU, M. HINTS

**The Process of Causticizing the Sodium Carbonate with Calcinated Dolomite.** 234

D. CARTIANU

**Computation of the Equilibrium Composition in the mixture $CH_4 + CO_2 + H_2O$** 241

F. E. DANEŞ, D. GEANĂ

**The Calculus of the Equilibrium Composition in Gaseous Systems with Simultaneous Chemical Reactions, at High Pressures.** 244

I. CURIEVICI, V. NAGACEVSCHI

**The Hydraulic Mathematic Model of a Plate in a Dynamic Regime.** 249

H. M. MOŢIT

**The Conversion Method of the Flow Scales of the Rotameter, Adequate to the Different Measuring Fluids.** 253

V. I. POP, V. TRUŞCĂ, M. BĂLAN, M. MANEA

**Stripping Desulphurization of Some Sources of Residual Waters.** 257

C. LUCA, A. F. DĂNEŢ, M. TĂRĂBÎC

**Device for Determining Mercury Residual Waters.** 260

V. ARMEANU, S. VIŞAN

**The Spectrophotometric Study of the α-furoinoxime and Pentavalent Vanadium.** 265

L. KÉKEDY

**Determining of p.p.b. Type Quantities of Oxygen.** 269

A. PRONOVICI, A. PAVEL

**The Nondestructive Examination, the Descovery of the Crevice Corrosion and their Elimination at the Welding Joints of the Coat of a 1000 $m^3$ Spherical Receptacle for Liquid Ammonia.** 272

BRIEF REPORTS

I. DRĂGUŞIN, V. ARMEANU

**New Reagents for the Determining of Barium and Sulphates. The Halogenated Derivatives of the Carboxyazo Reagent C III.** 278

E. JERCAN, J. GHEOCALESCU

**Chromatography by Ionic Change and in Coupled Towers for the Metalic Ions Analyse.** 279

B.A. DEMIAN, V. BORBELY, FR. KEREK, M. BADER. M. CÎRSTEA, E. DRĂGUŞIN

**Analyse by Chromatography of High Performance Liquids of Some Sim-triazinic Derivatives.** 281



The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P.12-202 România
COVER: The Chemical Fertilizer Combine, Bacău. Partial View


# СОДЕРЖАНИЕ


Ф. ВИТАН, Н. НАУМ, В. АБАБИ, Г. СУРПЭЦЯНУ

**Алкилирование толуола этанолом и изопропанолом. III. Термодинамическое изучение изопропанолового алкилирования** 211

С. Д. РАШЕЕВ, М. К. ДЖОРДЖЕСКУ

**Термическое гидродеалкилирование алкилобензолов. I. Кинетическое изучение термического гидродеалкилирования толуола** 215

Е. ШТЕФАНКУ

**Использование азоевых красителей в качестве реактивов для анализа** 220

М. БРЕЗЯНУ, К. МАНДРАВЕЛ, М. ГУЦУЛ, Л. ТОДАН

**Инфракрасное изучение некоторых гетероциклических комплексных соединений меди и цинка с гидразином в качестве лиганда.** 224

А. ПОП, М. СТАНКА

**Изучение хемосорбции кислорода на катализаторе из пятиокиси ванадия** 227

И. УДРЯ, Е. НИКУЛЕСКУ

**Конверсия окиси углерода водяным паром. Кинетика реакции на катализаторе Cu—ZnO—$Al_2O_3$** 231

К. КАЛИСТРУ, М. ХИНТС

**Каустификация углекислого натрия кальцинированным доломитом** 234

Д. КАРТИАНУ

**Расчет равновесного состава смеси $CH_4 + CO_2 + H_2O$** 241

Ф. Е. ДАНЕШ, Д. ДЖЕАНЭ

**Расчет равновесного состава в газовых системах с одновременными химическими реакциями при высоких давлениях** 244

И. КУРИЕВИЧ, В. НАГАЧЕВСКИЙ

**Математическая гидравлическая модель тарелки в динамическом режиме** 249

Х. М. МОЦИТ

**Метод пересчета шкал расходомера для различных измеряемых жидкостей** 253

В. И. ПОП, В. ТРУШКЭ, М. БЭЛАН, М. МАНЯ

**Стриппинговое обессеривание сточных вод** 257

К. ЛУКА, А. Ф. ДЭНЕЦ, М. ТЭРЭБЫК

**Прибор для определения ртути в сточных водах** 260

В. АРМЯНУ, С. ВИШАН

**Спектрофотометрическое изучение системы α-фуроиноксим-пятивалентный ванадий** 265

Л. КЕКЕДИ

**Определение Биллионных долей кислорода** 269

А. ПРОНОВИЧ, А. ПАВЕЛ

**Неразрушающее изучение, нахождение и устранение коррозионных трещин на швах рубашки сферического бака на 1000 $м^3$ для жидкого аммиака** 272

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ДРЭГУШИН, В. АРМЯНУ

**Новые реактивы для определения бария и сульфитов. Галогенированные производные реактива карбоксиазо III** 278

Е. ЖЕРКАН, Ж. ГЕОКАЛЕСКУ

**Ионообменная и спаренноколоночная хроматография в анализе металлических ионов** 279

Б. А. ДЕМЬАН, В. БОРБЕЛИ, ФР. КЕРЕК, Б. БАДЕР, М. КЫРСТЯ, Е. ДРЭГУШИН

**Высокоразрешающий жидкостнохроматографический анализ некоторых сим-триазиновых производных** 281



Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12-202 România,
ОБЛОЖКА: Комбинат химических удобрений, Бакэу. Частичный вид

# INHALT


F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI, GH. SURPĂȚEANU
**Alkylierung des Tolulos mit Äthanol und Isopropanol. III. Thermodynamische Untersuchung der Alkylierung mit Isopropanol** 211

S. D. RAȘEEV, M. C. GEORGESCU
**Thermische Hydrodesalkylierung der Alkylbenzole. I. Kinetische Untersuchung der thermischen Hydrodesalkylierung des Toluols** 215

E. ȘTEFANCU
**Anwendung der Azofarbstoffe als analytische Reagens** 220

M. BREZEANU, C. MANDRAVEL, M. GUȚUL, L. TODAN
**Untersuchung einiger heteronuklearen komplexen Verbindungen des Kupfers und Zinns mit Hydrasin als Ligand** 224

A. POP, M. STANCA
**Untersuchung der Chemosorption des Sauerstoffs auf Penthoxyd-Vanadium-Katalysator** 227

I. UDREA, E. NICULESCU
**Umwandlung des Kohlenmonoxyds mit Wasserdampf. Kinetik der Reaktion auf $Cu-ZnO-Al_2O_3$-Katalysator** 231

C. CALISTRU, M. HINTS
**Prozess der Kaustifizierung des Natriumkarbonats mit kalziniertem Dolomit** 234

D. CARTIANU
**Berechnung der Zusammensetzung des $CH_4 + CO_2 + H_2O$-Gemisches im Gleichgewicht** 241

F. E. DANEȘ, D. GEANĂ
**Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung in gasförmigen Systemen mit chemischen Simultanreaktionen unter hohem Druck** 244

I. CURIEVICI, V. NAGACEVSCHI
**Mathematisch-hydraulisches Modell eines Bodentalers in dynamischem Zustand** 249

H. M. MOȚIT
**Umrechnungsmethode der Messkala des Rotameters entsprechend verschiedener Messflüssigkeiten** 253

V. I. POP, V. TRUȘCĂ, M. BĂLAN, M. MANEA
**Entschwefelung durch Besprühen einiger Abwasserquellen** 257

C. LUCA, A. F. DĂNEȚ, M. TĂRĂBÎC
**Gerät für den Nachweis des Quecksilbers in Abwässern** 260

V. ARMEANU, S. VIȘAN
**Spektrophotometrische Untersuchung des Systems α-Furoinoxim-pentavalentes Vanadium** 265

L. KÉKEDY
**Nachweis einiger Sauerstoffmengen in der Grösse eines billionsten Teils** 269

A. PRONOVICI, A. PAVEL
**Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung, Auffindenkorrosiver Risse und deren Ausschaltung an der Schweissnähten der Ummantelung eines kugelförmigen Behälters von 1000 $m^3$ für flüssiges Ammoniak** 272

KURZNACHRICHTEN

I. DRĂGUȘIN, V. ARMEANU
**Neue Reagens zur Bestimmung des Bariums und der Sulphate. Halogenderivate des Karboxiazo-Reagens C III** 278

E. JERCAN, J. GHEOCALESCU
**Chromatographie durch Ionenaustausch und gekoppelte Säulen in der Analyse metallischer Ionen** 279

B. A. DEMIAN, V. BORBELY, FR. KEREK, B. BADER, M. CÎRSTEA
E. DRĂGUȘIN
**Hochleistungs-Analyse einiger sim-triasinischer Derivate durch Flüssig-Chromatographie** 281



Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 12-202 România

TITELBILD: Kunstdünger kombinat, Bacău. Teilansicht


# SOMMAIRE


F. VITAN, N. NAUM, V. ABABI, GH. SURPĂȚEANU
**L'alkylation du toluène à l'éthanol et à l'alcool isopropylique. III. L'étude thermodynamique de l'alkylation à l'alcool isopropylique.** 211

S. D. RAȘEEV, M. C. GEORGESCU
**L'hydrodésalkylation thermique des alkylbenzènes I. L'étude cinétique de la hidrodésalkylation thermique du toluène.** 215

E. ȘTEFANCU
**L'utilisation des colorants azoïques comme réactifs analytiques.** 220

M. BREZEANU, C. MANDRAVEL, M. GUȚUL, L. TODAN
**L'étude de quelques combinaisons complexes hétéronucléaires du cuivre et du zinc à l'hydrazine comme ligand** 224

A. POP, M. STANCA
**L'étude de la chémosorption de l'oxygène sur un catalyseur d'anhydride vanadique** 227

I. UDREA, E. NICULESCU
**La conversion du monoxyde de carbone à vapeur d'eau. La cinétique de la réaction sur le catalyseur de $Cu-ZnO-Al_2O_3$.** 231

C. CALISTRU, M. HINTS
**Le processus de la caustification du carbonate de sodium à dolomite calcinée.** 234

D. CARTIANU
**Le calcul de la composition à l'équilibre dans le mélange $CH_4 + CO_2 + H_2O$.** 241

F. E. DANEȘ, D. GEANĂ
**Le calcul de la composition d'équilibre dans des systèmes gazeux à réactions chimiques simultanées, à hautes pressions.** 244

I. CURIEVICI, V. NAGACEVSCHI
**Le modèle mathématique hydraulique d'un plateau en régime dynamique.** 249

H. M. MOȚIT
**Méthode de conversion des échelles de débit du débitmètre, corespondantes aux différents fluids de mesurage.** 253

V. I. POP, V. TRUȘCĂ, M. BĂLAN, M. MANEA
**La désulfuration par strippage de quelques sources d'eaux résiduaires.** 257

C. LUCA, A. F. DĂNEȚ, M. TĂRĂBÎC
**Dispositif pour la détermination du mercure des eaux résiduaires.** 260

V. ARMEANU, S. VIȘAN
**L'étude spectrophotométrique du système α-furoinoxime-vanadiu pentavalent.** 265

L. KÉKEDY
**La détermination de quelques quantités d'oxygène d'ordre parties par billion.** 269

A. PRONOVICI, A. PAVEL
**L'investigation indestructive, la découverte des fissurations corrosives et l'élimination des celles-ci aux soudures de la chemise d'un reservoir sphérique de 1000 $m^3$ pour l'ammoniaque liquide.** 272

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. DRĂGUȘIN, V. ARMEANU
**De nouveaux réactifs pour la détermination du baryum et des sulfates. Les dérivés halogénés du réactif carboxyazo C III.** 278

E. JERCAN, J. GHEOCALESCU
**La chromatographie par échange ionique et dans des colonnes couplées dans l'analyse des ions métalliques.** 279

B. A. DEMIAN, V. BORBELY, FR. KEREK, B. BADER, M. CÎRSTEA
E. DRĂGUȘIN
**L'analyse par chromatographie de liquides de haute performance de quelques dérivés sym-tria-ziniques** 281



Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, București, C.P. 12-202 România

LA COUVERTURE: Le Combinat d'Engrais Chimiques, Bacău. Vue partielle

# cronică

În zilele de 18 și 19 ianuarie 1979, la sediul ICECHIM — București, a avut loc o masă rotundă cu tema « Îmbătrînirea naturală și accelerată a polimerilor ; metode de studiu al proceselor de degradare și de determinare a stabilității ». Organizată din inițiativa Centrului de cercetări pentru materiale plastice, această manifestare științifică s-a bucurat de o largă participare din rîndurile specialiștilor din sectoarele de sinteză, caracterizare și prelucrare a materialelor plastice, participanții reprezentînd un număr de 15 unități : institute de cercetare, institute de cercetare și proiectare, institute de învățămînt superior și întreprinderi industriale.

Această manifestare se circumscrie unei activități de durată mai mare — pe parcursul a cîtorva ani — și cu un caracter complex, orientată în direcția facilitării unui larg schimb de informații din domeniul studiat, coordonării eforturilor specialiștilor în abordarea pe baze unitare a problemelor, a valorificării superioare și eficiente a rezultatelor cercetărilor.

Referatele prezentate au evidențiat o serie de preocupări și de realizări în studiul proceselor de degradare și de determinare a stabilității materialelor polimerice.

Astfel, dintre lucrările tratate, se pot enumera :

— Metodologia de testare utilizată în studiul proceselor de degradare și pentru determinarea stabilității polimerilor și materialelor plastice (C.C.M.P.).

— Evaluarea calitativă și cantitativă, cu ajutorul spectrometriei de reflexie, a schimbărilor survenite în mediile pigmentate expuse la acțiunea factorilor climatici naturali sau accelerați (C.C.P.A.L.V.).

— Cauze structurale ale îmbătrînirii policlorurii de vinil. (Institutul de chimie macromoleculară « P.Poni ».)

— Prestabilizarea la polimerizare a policlorurii de vinil. Performanțe și limite (Centrul de cercetări Rm. Vîlcea).

— Îmbătrînirea naturală și accelerată a materialelor plastice utilizate în construcții. (I.N.C.E.R.C.)

— Stabilitatea termică a polimerilor, studiată prin piroliză — cromatografie și prin metode EGD — termomanometrice. (Institutul de chimie macromoleculară « Petru Poni »).

— Îmbătrînirea naturală și accelerată a produselor peliculogene de protecție : lacuri și vopsele (C.C.P.A.L.V.).

— Cinetica de termooxidare a polimerilor, studiată prin tehnici calorimetrice. (C.C.M.P.)

— Metode de evaluare a degradării fotooxidative a polietilenei de joasă densitate. (ICECHIM — Laboratorul de cercetări Pitești).

Aspectele teoretice și practice relevate de referatele prezentate au constituit punctul de plecare a numeroase dicuții, în cadrul cărora s-au abordat problemele puse în dezbatere, efectuîndu-se un schimb util de opinii și experiență.

Utilitatea și actualitatea științifică, tehnică și economică a manifestării a fost subliniată și de propunerile concrete ale participanților privind direcțiile și modalitățile de continuare a acțiunii jalonate de această masă rotundă, precum și necesitatea intensificării cercetării în domeniile mai puțin studiate.

Concluziile evidențiate cu ocazia desfășurării acestei acțiuni prefigurează etapele viitoare de perfecționare a colaborării dintre specialiștii din diverse sectoare de activitate, preocupați de îmbunătățirea calității materialelor plastice, în sensul prelungirii duratei de exploatare în condiții variate de exploatare și, deci, implicit, a măririi valorii de întrebuințare a acestora.

Din planul-cadru de organizare și perfecționare a studierii îmbătrînirii naturale și accelerate a polimerilor se menționează cîteva acțiuni mai importante pentru perioada următoare :

— elaborarea unui larg plan coordonat pentru cercetarea stabilității și degradării polimerilor produși sau în curs de asimilare în țară ;

— coroborarea acestor cercetări cu elaborarea unor noi auxiliari destinați prevenirii sau inhibării proceselor de degradare a materialelor plastice ;

— intensificarea acțiunilor de unificare a metodelor de testare a stabilității polimerilor și de evaluare a proceselor de degradare ;

— desfășurarea mai largă a schimbului informațional în cadrul colaborării dintre specialiștii din diverse sectoare de activitate ;

— organizarea de noi întîlniri științifice în acest domeniu, eventual pe tematici mai restrînse.

Lucrările prezentate au redat o imagine fidelă a preocupărilor actuale din domeniul cercetării și industriei de materiale plastice, oglindind totodată rezultatele deosebite obținute în vederea ridicării pe o treaptă calitativ superioară a producției de materiale polimerice și a eficienței cercetărilor științifice din țara noastră. Participarea largă și reprezentativă a specialiștilor, interesul manifestat de unitățile participante la această acțiune, exigența și calitatea dezbaterilor, concluziile trase constituie argumente pentru adîncirea colaborării în abordarea științifică a problemei stabilității și duratei de exploatare a polimerilor.

T. PĂUNICĂ

▲ ▲ ▲

**Eveniment de însemnătate deosebită în viaţa politică a ţării**

# Consfătuirea pe ţară cu cadrele de conducere din industrie, construcţii, transporturi şi agricultură

Consfătuirea pe ţară cu cadrele de conducere din industrie, construcţii, transporturi şi agricultură, organizată şi desfăşurată în zilele de 5 şi 6 martie a.c., din iniţiativa şi în prezenţa tovarăşului Nicolae Ceauşescu, se înscrie ca o nouă şi strălucită expresie a democratismului orînduirii noastre socialiste, ca un eveniment de o importanţă deosebită în viaţa întregii noastre societăţi.

Reunind peste 6000 de participanţi, consfătuirea a analizat modul în care se înfăptuiesc hotărîrile Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român, prevederile cincinalului 1976—1980 şi programul suplimentar de dezvoltare economico-socială mai intensă a României.

În şedinţele plenarei şi pe secţiuni ale acestui sfat al clasei muncitoare şi ţărănimii au fost dezbătute probleme deosebit de importante privind generalizarea experienţei înaintate, îmbunătăţirea activităţii în industrie, construcţii, transporturi şi agricultură, întreaga desfăşurare a consfătuirii demonstrînd hotărîrea de neclintit a oamenilor muncii, a întregului nostru popor de a face totul pentru înfăptuirea politicii partidului, pentru realizarea unei calităţi noi în întreaga economie naţională.

Cuvîntarea secretarului general al partidului, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, rostită la încheierea lucrărilor consfătuirii, a prilejuit o amplă şi profundă sinteză a succeselor obţinute de poporul nostru sub conducerea înţeleaptă a partidului, în anii socialismului, constituind un îndreptar preţios, un program concret de acţiune de o excepţională însemnătate pentru activitatea imediată, pentru progresul şi modernizarea accelerată a economiei naţionale, pentru înfăptuirea optimă a hotărîrilor Congresului al XI-lea al partidului şi întîmpinarea cu succese de prestigiu a Congresului al XII-lea al partidului.

«În industrie, a subliniat tovarăşul Nicolae Ceauşescu, trebuie să punem pe primul plan realizarea în întregime a producţiei fizice, la toate sortimentele, de înaltă calitate, acordînd prioritate deosebită exportului. În centrul preocupărilor trebuie să stea, de asemenea, ridicarea nivelului tehnic al produselor, înnoirea rapidă a producţiei în pas cu exigenţele progresului tehnologic mondial, modernizarea structurii tuturor ramurilor industriale, trecîndu-se hotărît la înlocuirea produselor învechite cu produse de înaltă tehnicitate, care valorifică superior resursele materiale şi forţa de muncă».

Referitor la aprovizionarea tehnico-materială a întreprinderilor, secretarul general al partidului a arătat că există toate condiţiile pentru ca aceasta să fie asigurată şi că organele care au această menire trebuie să-şi îndeplinească în condiţii bune răspunderile ce le revin. O aprovizionare tehnico-materială corepunzătoare impune dezvoltarea mai accentuată a bazei proprii de materii prime şi materiale. Este necesar ca în acest scop ministerele producătoare de materii prime şi materiale, printre care şi Ministerul Industriei Chimice, să depună eforturi sporite pentru realizarea prevederilor de plan. Trebuie să se aibă în vedere că aprovizionarea s-a dimensionat şi s-a stabilit în raport cu necesităţile, cu normele tehnice, cu cerinţele realizării producţiei în diferite domenii.

Una din problemele importante căreia trebuie să i se acorde atenţie, este aceea a combustibilului şi energiei. Se impune în acest domeniu să se acţioneze pentru accentuarea creşterii energiei pe cărbune, să fie înlocuite complet unele tehnologii, să se înlăture unele produse mari consumatoare de petrol, de energie. În construcţii, de exemplu, este necesară renunţarea la folosirea unor materiale obţinute din petrol sau gaze. «Să revenim, a recomandat tovarăşul Nicolae Ceauşescu, la o serie de materiale tradiţionale care s-au dovedit eficiente, să căutăm noi materiale din sursele interne, dezvoltînd activitatea chimiei anorganice, studiind diferite roci pentru a le putea folosi în mod corespunzător în producţia de materiale de construcţii şi în alte domenii».

Pe parcursul cuvîntării a reieşit cu claritate că în realizarea programului de investiţii elementul calitativ nou îl reprezintă lichidarea fărămiţării forţelor şi concentrarea organizaţiilor de construcţii asupra obiectivelor mari şi complexe.

În promovarea progresului tehnic, în asimilarea mai rapidă a produselor noi şi introducerea tehnologiilor avansate, în asigurarea unui înalt ritm de dezvoltare a industriei un rol important au institutele de cercetare, învăţămîntul. Trebuie să se facă totul pentru ca cercetarea, în strînsă unire cu învăţămîntul, cu producţia, să-şi îndeplinească în mai bune condiţii sarcinile de răspundere ce-i revin în toate domeniile de activitate.

Calitatea superioară a activităţii de comerţ exterior trebuie să constea în punerea unui accent mai mare pe cooperarea în producţie atît cu statele socialiste cît şi cu alte state ale lumii, în extinderea formelor moderne care asigură stabilitatea activităţii de comerţ exterior: contracte de lungă durată, acorduri pe termen lung.

Avînd la bază remarcabila capacitate a tovarăşului Nicolae Ceauşescu de a pătrunde sensul adînc al realităţilor lumii de azi, cuvîntarea constituie un îndrumător preţios în înţelegerea fenomenelor care se manifestă în prezent pe plan mondial, cuprinzînd orientări clare cu privire la participarea activă a României la soluţionarea constructivă a marilor probleme care preocupă omenirea.

Oamenii muncii din industria chimică au convingerea nestrămutată că, aşa cum s-a subliniat în Hotărîrea Consfătuirii pe ţară a cadrelor de condu-

cere din industrie, construcții, transporturi și agricultură, realizarea în mod exemplar a sarcinilor de plan, a indicațiilor secretarului general al partidului, a tuturor măsurilor stabilite de consfătuire va asigura înfăptuirea neabătută a programului partidului de ridicare mai accentuată a nivelului de trai al întregului popor, aplicîndu-se principiile eticii și echității socialiste, specifice societății noastre noi.

★

Pentru a da posibilitatea unui număr cît mai mare de participanți să ia cuvîntul, lucrările Consfătuirii cu cadrele de conducere din industrie, construcții, transporturi și agricultură, s-au desfășurat atît în plen cît și pe secțiuni de specialitate. Relatăm în continuare despre

*Secțiunea pentru industria chimică*

Lucrările secțiunii au fost conduse de tovarășul Ion Pățan. Au luat parte tovarășii Teodor Coman și Ion Ursu. A participat Mihail Florescu ministrul industriei chimice.

Cei 35 de vorbitori s-au referit pe larg la succesele dobîndite de colectivele din industria chimică în cei trei ani care au trecut din acest cincinal, rezultate ce demonstrează cu claritate viabilitatea hotărîrilor partidului cu privire la dezvoltarea dinamică a chimiei românești în ansamblul modernizării întregii industrii. Au fost unanim apreciate orientările trasate de conducerea partidului, de tovarășul Nicolae Ceaușescu în legătură cu dezvoltarea prioritară a unor sectoare cum sînt petrochimia, firele și fibrele sintetice, îngrășămintele chimice, cauciucul sintetic, creșterea volumului și diversificarea puternică a produselor anorganice prin valorificarea zăcămintelor de sare, sulf, potasiu, și alte resurse ale țării, sporirea ponderii chimiei de sinteză fină și de mic tonaj, îndeosebi a producției de coloranți auxiliari, reactivi și catalizatori.

Participanții la dezbateri au arătat, totodată, că în această perioadă s-au semnalat o serie de neajunsuri în ceea ce privește îndeplinirea sarcinilor de plan la unele sortimente, punerea în funcțiune a unor obiective de investiții, asimilarea unor produse noi, încadrarea în limitele normelor de consum. A fost acordată o atenție deosebită cauzelor ce au condus la neajunsurile menționate, s-au analizat, cu un profund spirit critic și autocritic, deficiențele. În acest context, vorbitorii au dat expresie hotărîrii unanime de a-și intensifica eforturile în vederea recuperării restanțelor înregistrate, atît în ceea ce privește planul de producție, cît și în celelalte domenii, avînd în vedere că în anul în curs se prevede o sporire a producției cu peste 18 la sută față de 1978. Au fost subliniate, în același timp, preocupările factorilor de răspundere, ale tuturor oamenilor muncii din industria chimică pentru realizarea amplului program de investiții din actualul cincinal.

Pornind de la rolul cercetării științifice și ingineriei tehnologice în impulsionarea procesului de modernizare a întregii activități, a fost subliniată contribuția însemnată a Institutului central de chimie, a unităților sale de cercetare în elaborarea tehnologiilor moderne, realizarea unor materiale noi, de mare valoare economică. Numeroși vorbitori au subliniat necesitatea îmbunătățirii continue a indicatorului producție netă care ilustrează creșterea valorii nou create, a eficienței economice în ansamblu, sporirii accentuate a productivității muncii, utilizării la parametrii superiori a capacităților de producție, reducerii consumurilor de materii prime, materiale și energie, înnoirii și modernizării producției.

Una din temele centrale ale dezbaterilor a constituit-o și preocuparea pentru îmbunătățirea continuă a calității produselor, domeniu în care s-au înregistrat numeroase realizări, dar unde au mai rămas suficiente resurse nevalorificate. Numeroși vorbitori au insistat asupra necesității impulsionării procesului de asimilare a produselor noi cu caracteristici tehnice și calitative superioare, de îmbunătățire a celor aflate în fabricația curentă, respectării întocmai a rețetelor și tehnologiilor, a disciplinei de producție, a tuturor factorilor ce concură la creșterea calității. A fost relevată însemnătatea perfecționării conlucrării dintre cercetare, învățămînt și producție în scopul promovării noilor cuceriri ale științei și tehnicii contemporane.

În cursul lucrărilor, vorbitorii au făcut numeroase propuneri vizînd perfecționarea aprovizionării cu materii prime și materiale, creșterea ritmului de lucru pe șantierele de investiții în special la obiectivele prioritare ale acestui cincinal, sporirea productivității muncii, realizarea ritmică a tuturor sortimentelor planificate, asigurarea calității și competitivității produselor, a lucrărilor de revizii și reparații ale utilajelor și instalațiilor tehnologice, creșterea continuă a eficienței economice în toate sectoarele chimiei, încheierea la timp a contractelor atît pentru piața internă, cît și pentru export.

FLORIN VITAN
NICOLAE NAUM
VASILE ABABI
GHEORGHE SURPĂȚEANU

# Alchilarea toluenului cu etanol și izopropanol.

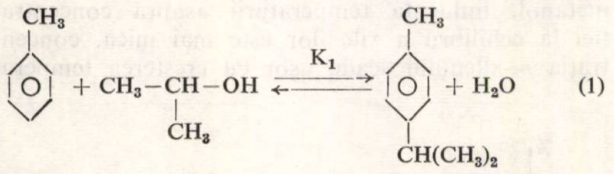
## III. Studiul termodinamic al alchilării cu izopropanol*

D.C. 547.533:66.095.253

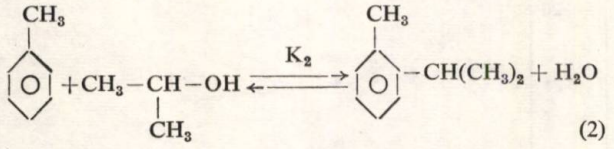
**The equilibrium constants were determined using the method of entropy. Applying the law of the mass action and the law of the mass conservation the equilibrium composition when the toluene is alkylated with isopropanol was determined. The obtained data lead to the determining of the circumstances under which the conversion in the case of the ortho and para products is maximum in the investigated temperature domain.**

Într-o lucrare anterioară [1], s-a prezentat prima parte a unui studiu teoretic al reacțiilor de alchilare a toluenului cu izopropanol.

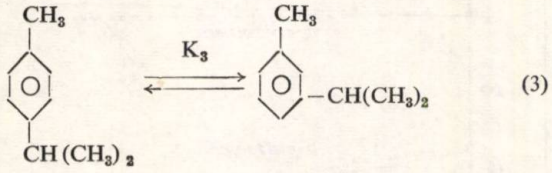
Pentru calculul sarcinilor totale, a coeficienților orbitalilor atomici din orbitalii moleculari și a energiilor orbitalilor moleculari, s-a aplicat programul $CNDO_2$. Valorile acestor parametri au fost utilizate pentru interacțiunile atomilor de carbon din pozițiile orto, meta și para cu carbocationul izopropil. Calculul funcțiilor de reactivitate a permis stabilirea următoarelor reacții posibile la alchilarea toluenului cu izopropanol:



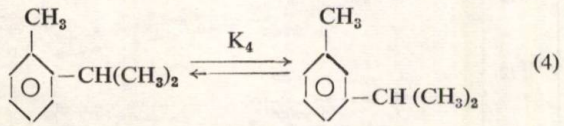

(1)




(2)




(3)




(4)

În această lucrare, pe baza studiului termodinamic, s-a determinat compoziția la echilibru, funcție de temperatură și de raportul reactanților în amestecul inițial, pentru reacțiile de alchilare a toluenului cu izopropanol.

### Calculul constantelor de echilibru

Pentru calculul constantelor de echilibru s-a aplicat metoda entropică, folosind variația entalpiei și a entropiei funcție de temperatură:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (5)$$

în care: $\Delta H^0 = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$, reprezintă variația entalpiei funcție de temperatură, iar $\Delta S^0 = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta C_p/T) dT$, reprezintă variația entropiei cu temperatura.

Entalpia și entropia, la temperatura de referință s-au calculat din căldura de formare și din entropia componenților participanți în fiecare reacție considerată. Căldura de formare, entropia și căldura specifică pentru toluen, izopropanol și apă s-au luat din literatură [2, 3]. Pentru orto, meta și paracimen, nu există în literatură datele de mai sus. Acestea s-au apreciat prin corecția valorilor corespunzătoare ale unor substanțe, care printr-un număr minim de substituții ipotetice conduc la orto, para și metacimen. În cazul nostru s-au aplicat corecții la substituția secundară a unui atom de hidrogen din grupa etil cu o grupă metil din 1-metil-2-etilbenzen, 1-metil-3-etilbenzen și 1-metil-4-etilbenzen. Mărimile termodinamice ale reactanților și ale produșilor de reacție sînt prezentate în tabelul 1.

Din reacțiile (1—4) se observă că variația numărului de molecule în fiecare reacție este zero și deci valorile constantelor de echilibru sînt independente de presiune.

Aplicînd legea acțiunii maselor, s-a stabilit că din cele patru reacții, trei sînt independente. S-au ales ca reacții independente reacțiile (1—3).

Pe lîngă aceste reacții, pot avea loc și reacții secundare cum ar fi: reacții de disproporționare, reacții de descompunere termică etc. Pentru a evita aceste reacții, alchilarea se conduce practic în exces de toluen și într-un domeniu limitat al temperaturii de reacție. În aceste condiții s-a considerat că se pot neglija reacțiile secundare fără a influența semnificativ rezultatul final.

Folosind datele din tabelul 1, cu ajutorul relației (5), s-au calculat următoarele expresii pentru con-

Nota II a apărut în Rev. Chim. **30**, nr. 2, 1979, p. 121

**Tabelul 1**

MĂRIMILE TERMODINAMICE ALE REACTANȚILOR ȘI ALE PRODUȘILOR DE REACȚIE

| Compusul | $\Delta H_f^0$, cal/mol | $S_{298}^0$ cal/mol·grad | $C_p = C_p(T)$ |
|---|---|---|---|
| Toluen | +11.950 | 76,42 | $-8{,}313 + 0{,}1336 \cdot T - 8{,}23 \cdot 10^{-5}T^2 + 1{,}9210^{-8}T^3$ |
| Izopropanol | −64.200 | 73,20 | $7{,}41 + 0{,}06745 \cdot T - 2{,}32 \cdot 10^{-5}T^2$ |
| Apă | −57.797,9 | 45,106 | $6{,}89 + 0{,}00328 \cdot T - 3{,}43 \cdot 10^{-7}T^2$ |
| *o*-cimen | −5501,8 | 98,11 | $-1{,}665 + 0{,}16832 \cdot T - 6{,}7865 \cdot 10^{-5}T^2$ |
| *p*-cimen | −6579,15 | 98,03 | $-3{,}588 + 0{,}16812 \cdot T - 6{,}1365 \cdot 10^{-5}T^2$ |
| *m*-cimen | −6258,89 | 99,30 | $-2{,}589 + 0{,}16112 \cdot T - 4{,}2437 \cdot 10^{-5}T^2$ |

stantele de echilibru ale reacțiilor independente considerate, funcție de temperatură:

$$\ln K_1 = -13{,}54461 + (6231{,}36/T) + 2{,}0657 \cdot \ln T - 7{,}46011 \cdot 10^{-3} T + 3{,}6731 \cdot 10^{-6}T^2 - 8{,}0519 \cdot 10^{-10}T^3 \quad (6)$$

$$\ln K_2 = -19{,}8689 + (5953{,}13/T) + 3{,}03328 \cdot \ln T - 7{,}4097 \cdot 10^{-3}T + 3{,}1281 \cdot 10^{-6}T^2 - 8{,}0509 \cdot 10^{-10}T^3 \quad (7)$$

$$\ln K_3 = 4{,}2224 + (194{,}54/T) - 0{,}0018115\,T - 0{,}4646 \cdot \ln T + 2{,}1326 \cdot 10^{-6}\,T^2 \quad (8)$$

Valorile constantelor de echilibru pentru temperaturile din intervalul studiat sînt prezentate în tabelul 2.

**Compoziția la echilibru**

Pentru stabilirea modelului matematic care să conducă la compoziția de echilibru, s-a folosit legea acțiunii masei și condițiile impuse de conservarea masei. Modelul matematic este prezentat într-o lucrare anterioară [4]. În acest model notațiile reprezintă:

$X_1$ = fracția molară a toluenului la echilibru
$X_2$ = fracția molară a izopropanolului la echilibru
$X_3$ = fracția molară a *p*-cimenului la echilibru
$X_4$ = fracția molară a *o*-cimenului la echilibru
$X_5$ = fracția molară a *m*-cimenului la echilibru
$X_6$ = fracția molară a apei la echilibru
$X_7$ = fracția molară a inertului (azot)

$X_1^0$ și $X_2^0$ reprezintă fracția molară a toluenului, respectiv a izopropanolului în amestecul inițial, calculată în funcție de raportul toluen/izopropanol în amestecul inițial.

Modelul matematic s-a rezolvat pe un calculator electronic Felix C-256, variind temperatura din 20 în 20 grade în intervalul 140—360°C, pentru următoarele rapoarte molare toluen/izopropanol: 1: 1, 1,5 : 1; 2 : 1. Debitul de azot se păstrează constant la valoarea de 20 ml/min (măsurat la 25°C și 1 atm).

**Interpretarea rezultatelor**

Compoziția la echilibru, funcție de temperatură și de raportul molar al reactanților este prezentată în tabelul 2. Pentru a se stabili influența temperaturii și a compoziției inițiale asupra randamentului în cimeni s-a reprezentat grafic variația fracțiilor molare ale cimenilor funcție de temperatură pentru fiecare raport molar (fig. 1—3) și variația fracției molare a orto, meta și para cimenului funcție de temperatură pentru diferite raporturi molare (fig. 4—6). Pentru interpretarea comparativă a rezultatelor, în figura 1 este prezentată și variația concentrației la echilibru a xilenilor și etiltoluenilor, obținuți prin alchilarea toluenului cu metanol [5], respectiv cu etanol [3].

Analizînd rezultatele din tabelul 2 și din figurile (1—6), rezultă următoarele:

Temperatura influențează valoarea concentrației *p*-cimenului și *o*-cimenului, dar nu o modifică semnificativ pe cea a *m*-cimenului pe tot domeniul de temperatură investigat. Concentrația *p*-cimenului scade cu creșterea temperaturii iar cea a *o*-cimenului crește cu temperatura. Același lucru se întîmplă și la alchilarea toluenului cu etanol. La alchilarea cu metanol, influența temperaturii asupra concentrației la echilibru a xilenilor este mai mică, concentrația *m*-xilenului scade ușor cu creșterea tempera-

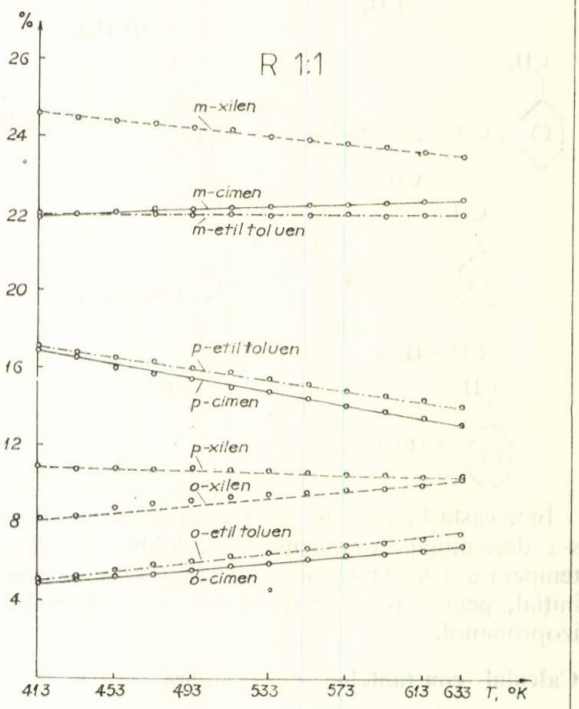



Fig. 1. Compoziția la echilibru în cimeni, etiltolueni și xileni funcție de temperatură pentru R = 1: 1.

**Tabelul 2**

CONSTANTELE DE ECHILIBRU ȘI COMPOZIȚIA LA ECHILIBRU FUNCȚIE DE TEMPERATURA ȘI RAPORTUL MOLAR AL REACTANȚILOR ÎN AMESTECUL INIȚIAL

| Temperatura, K | $K_1$ | $K_2$ | $K_3$ | Raport molar | Compoziția la echilibru | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $X_1$ toluen | $X_2$ izopropanol | $X_3$ *p*-cimen | $X_4$ *o*-cimen | $X_5$ *m*-cimen | $X_6$ apa | $X_7$ azot |
| 413 | $9,6262.10^6$ | $2,7802.10^6$ | $1,3010.10^2$ | 1/1 | $8,7457.10^{-4}$ | $8,7455.10^{-4}$ | 0,1686 | $4,8697.10^{-2}$ | 0,2193 | 0,4366 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1740 | $2,7890.10^{-6}$ | 0,1344 | $3,8829.10^{-2}$ | 0,1749 | 0,3481 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $1,1281.10^{-6}$ | 0,1116 | $3,2244.10^{-2}$ | 0,1452 | 0,2891 | 0,1326 |
| 433 | $4,8046.10^6$ | $1,4863.10^6$ | $1,3336.10^2$ | 1/1 | $1,2224.10^{-3}$ | $1,2224.10^{-3}$ | 0,1650 | $5,1068.10^{-2}$ | 0,2201 | 0,4363 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1740 | $5,4909.10^{-6}$ | 0,1317 | $4,0752.10^{-2}$ | 0,1740 | 0,3481 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $2,2763.10^{-6}$ | 0,1093 | $3,3841.10^{-2}$ | 0,1458 | 0,7891 | 0,1326 |
| 453 | $2,5443.10^6$ | $8,3863.10^5$ | $1,3662.10^2$ | 1/1 | $1,6642.10^{-3}$ | $1,6642.10^{-3}$ | 0,1616 | $5,3292.10^{-2}$ | 0,2208 | 0,4358 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1740 | $1,0137.10^{-5}$ | 0,1291 | $4,2569.10^{-2}$ | 0,1764 | 0,3481 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $4,2427.10^{-6}$ | 0,1072 | $3,5350.10^{-2}$ | 0,1465 | 0,2891 | 0,1326 |
| 473 | $1,4190.10^6$ | $4,9597.10^5$ | $1,399.10^2$ | 1/1 | $2,2043.10^{-3}$ | $2,2043.10^{-3}$ | 0,1583 | $5,5360.10^{-2}$ | 0,2215 | 0,4353 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1741 | $1,7828.10^{-5}$ | 0,1266 | $4,4275.10^{-2}$ | 0,1772 | 0,3481 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $7,4117.10^{-6}$ | 0,1051 | $3,6767.10^{-2}$ | 0,1471 | 0,2891 | 0,1326 |
| 493 | $8,2823.10^5$ | $3,0567.10^5$ | $1,4321.10^2$ | 1/1 | $2,8538.10^{-3}$ | $2,8598.10^{-3}$ | 0,1551 | $5,7270.10^{-2}$ | 0,2224 | 0,4346 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1741 | $3,0001.10^{-5}$ | 0,1248 | $4,5869.10^{-2}$ | 0,1779 | 0,3481 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $1,2459.10^{-5}$ | 0,1032 | $3,8091.10^{-2}$ | 0,1478 | 0,2891 | 0,1326 |
| 513 | $5,0328.10^5$ | $1,9537.10^5$ | $1,4659.10^2$ | 1/1 | $3,6204.10^{-3}$ | $3,6200.10^{-3}$ | 0,1520 | $5,9017.10^{-2}$ | 0,2228 | 0,4339 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1741 | $4,8450.10^{-5}$ | 0,1219 | $4,7349.10^{-2}$ | 0,1788 | 0,3481 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $1,9988.10^{-5}$ | 0,1012 | $3,9321.10^{-2}$ | 0,1484 | 0,2891 | 0,1326 |
| 533 | $3,1696.10^5$ | $1,2895.10^5$ | $1,5006.10^2$ | 1/1 | $4,5108.10^{-3}$ | $4,5109.10^{-3}$ | 0,1489 | $6,0596.10^{-2}$ | 0,2234 | 0,4330 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1741 | $7,5484.10^{-5}$ | 0,1197 | $4,8712.10^{-2}$ | 0,1796 | 0,3481 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $3,1370.10^{-5}$ | $9,9433.10^{-2}$ | $4,0455.10^{-2}$ | 0,1492 | 0,2891 | 0,1326 |
| 553 | $2,0610.10^5$ | $8,7600.10^4$ | $1,5362.10^2$ | 1/1 | $5,5298.10^{-3}$ | $5,5298.10^{-3}$ | 0,1458 | $6,2006.10^{-2}$ | 0,2241 | 0,4320 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1741 | $1,1392.10^{-4}$ | 0,1175 | $4,9958.10^{-2}$ | 0,1805 | 0,3480 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $4,7369.10^{-5}$ | $9,7622.10^{-2}$ | $4,1492.10^{-2}$ | 0,1499 | 0,2890 | 0,1326 |
| 573 | $1,3791.10^5$ | $6,1053.10^4$ | $1,5730.10^2$ | 1/1 | $6,6808.10^{-3}$ | $6,6808.10^{-3}$ | 0,1428 | $6,3246.10^{-2}$ | 0,2247 | 0,4308 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1742 | $1,6712.10^{-4}$ | 0,1154 | $5,1085.10^{-2}$ | 0,1815 | 0,3480 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2891 | $6,9428.10^{-5}$ | $9,5852.10^{-2}$ | $4,2431.10^{-2}$ | 0,1507 | 0,2890 | 0,1326 |
| 593 | $9,4707.10^4$ | $4,3542.10^4$ | $1,6111.10^{-2}$ | 1/1 | $7,9655.10^{-3}$ | $7,9655.10^{-3}$ | 0,1398 | $6,4313.10^{-2}$ | 0,2253 | 0,4295 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1743 | $2,3877.10^{-4}$ | 0,1133 | $5,2092.10^{-2}$ | 0,1825 | 0,3479 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2892 | $9,9297.10^{-5}$ | $9,4118.10^{-2}$ | $4,3272.10^{-2}$ | 0,1516 | 0,2890 | 0,1326 |
| 613 | $6,6572.10^4$ | $3,1706.10^4$ | $1,6508.10^2$ | 1/1 | $9,3838.10^{-3}$ | $9,3838.10^{-3}$ | 0,1369 | $6,5208.10^{-2}$ | 0,2260 | 0,4281 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1744 | $3,3222.10^{-4}$ | 0,1112 | $5,2978.10^{-2}$ | 0,1836 | 0,3478 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2892 | $1,3868.10^{-4}$ | $9,2414.10^{-2}$ | $4,401310^{-2}$ | 0,1525 | 0,2889 | 0,1362 |
| 633 | $4,7799.10^4$ | $2,3524.10^4$ | $1,6923.10^2$ | 1/1 | $1,0934.10^{-2}$ | $1,0934.10^{-2}$ | 0,1339 | $6,5932.10^{-2}$ | 0,2267 | 0,4266 | 0,1248 |
| | | | | 1,5/1 | 0,1745 | $4,5509.10^{-4}$ | 0,1091 | $5,3741.10^{-2}$ | 0,1847 | 0,3477 | 0,1295 |
| | | | | 2/1 | 0,2893 | $1,8954.10^{-4}$ | $9,0734.10^{-2}$ | $4,4654.10^{-2}$ | 0,1535 | 0,2889 | 0,1326 |

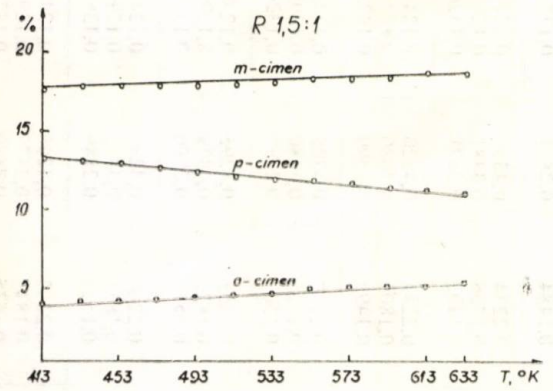



Fig. 2. Compoziţia la echilibru în cimeni, funcţie de temperatură pentru R = 1, 5: 1.

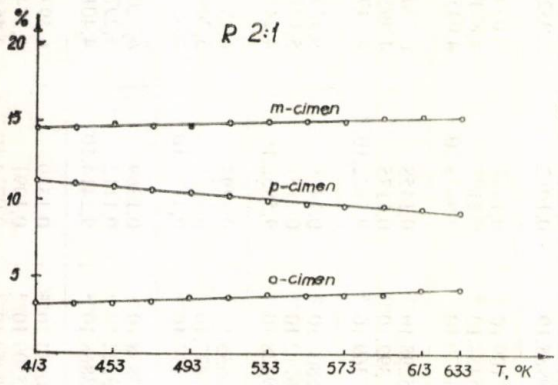



Fig. 3. Compoziţia la echilibru în cimeni, funcţie de temperatură pentru R = 2: 1.

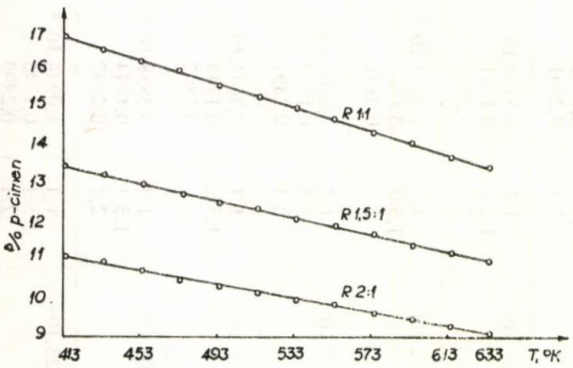



Fig. 4. Concentraţia la echilibru a *p*-cimenului, funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

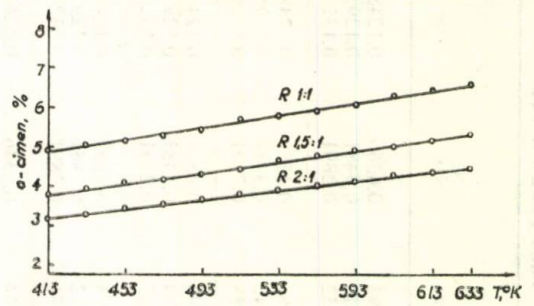



Fig. 5. Concentraţia la echilibru a o-cimenului, funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

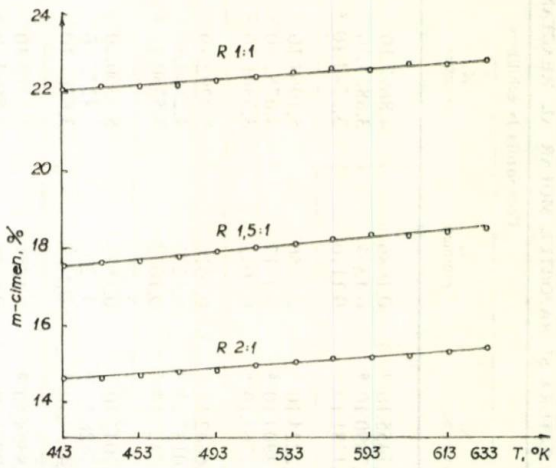



Fig. 6. Concentraţia la echilibru a *m*-cimenului, funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

turii, cea a *o*-xilenului creşte cu temperatura în timp ce concentraţia *p*-xilenului rămîne practic constantă pe tot domeniul de temperatură studiat.

Raportul molar al reactanţilor în amestecul iniţial influenţează compoziţia la echilibru în sensul că pentru raportul dictat de stoechiometria reacţiei (raport 1 : 1), produşii de reacţie, la echilibru, au concentraţia maximă, care scade, însă, cu atît mai mult cu cît excesul de toluen este mai mare. Excesul de toluen este necesar pentru evitarea reacţiilor secundare, nedorite; raportul optim al reactanţilor se poate stabili pentru catalizatorii cercetaţi, pe cale experimentală.

## Concluzii

1. Pentru reacţiile studiate, s-au determinat constantele de echilibru cu ajutorul cărora, s-a rezolvat modelul matematic care duce la compoziţia de echilibru.

2. La alchilarea toluenului cu izopropanol şi etanol influenţa temperaturii asupra compoziţiei la echilibru este mai mare decît la alchilarea cu metanol; concentraţia *p*-cimenului şi *p*-etiltoluenului scade cu creşterea temperaturii, iar cea a *p*-xilenului rămîne practic constantă.

3. Prelucrarea datelor obţinute permite să se stabilească condiţiile ce favorizează obţinerea unei concentraţii maxime în produşi para şi orto-alchilaţi.

4. Găsirea unor catalizatori selectivi poate modifica raportul vitezelor de reacţie astfel încît să se asigure desfăşurarea cu viteză mai mare a reacţiei dorite; în această situaţie reacţiile mai lente nu ating starea de echilibru, deoarece în condiţii practice durata reacţiilor este limitată.

**Bibliografie**

1. SURPĂŢEANU, GH., NAUM, N., ABABI, V., VITAN F. şi CONSTANTINESCU, M., Rev. chim., 30, nr. 1, 1979, p. 15.
2. * * * Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1972.
3. RIABIN, V. A., Termodinamiceskie Svoistva veşcestv, Izd. Himia, 1977.
4. VITAN, F., NAUM, N., ABABI, V., SURPĂŢEANU, GH., Rev. chim., 30, nr. 2, 1979, p. 121.
5. NAUM, N., VITAN, F., ABABI, V., SURPĂŢEANU, GH., Bul. Inst. Polit. Iaşi, **XXIV (XXVIII)**, 3—4, 1978, p. 57.

* * *

SERGIU D. RAŞEEV
MIHAIL C. GEORGESCU

# Hidrodezalchilarea termică a alchilbenzenilor

## I. Studiu cinetic al hidrodezalchilării termice a toluenului

D.C.547.533:66.095.254

**The manufacturing of the alkyl-benzenic cuts in order to obtain benzene, by the thermal hydrodealkylation, has been of high interest lately. The results obtained from the hydrodealkylation of toluene in a pilot laboratory installation in a continuons flow under typical conditions of temperature, pressure and molar hydrogen working material rate for the use of the process at a commercial scale are presented. The experimental results are processed in order to obtain the kinetic data which characterize the process and facilitate the calculus of the dealkylation reactor.**

Necesitatea acoperirii cerinţelor sporite de benzen, precum şi a valorificării potenţialului de toluen sau a unor fracţiuni alchilbenzenice, a condus la dezvoltarea proceselor de hidrodezalchilare [1, 2, 3]. Un interes deosebit a suscitat, prin marea sa flexibilitate, procesul de hidrodezalchilare termică.

În ultimii 20 de ani au fost întreprinse o serie de studii şi cercetări vizînd stabilirea caracteristicilor cinetice ale reacţiei, realizarea industrială a procesului, precum şi posibilităţile de extindere a gamei de materii prime [4, 6, 13, 17, 18].

Metoda de lucru utilizată de majoritatea cercetătorilor pentru stabilirea mecanismului şi cineticii reacţiilor de hidrodezalchilare termică a constat în măsurări ale vitezei de dezalchilare a toluenului sau a altui alchilbenzen la diverse temperaturi de reacţie şi presiuni parţiale ale hidrogenului şi alchilbenzenului, în absenţa sau în prezenţa unor cantităţi apreciabile de produse de reacţie [4, 5, 6].

Printre primele studii asupra comportării la temperatură ridicată a alchilbenzenilor s-au aflat cercetările efectuate de către Szwarc şi Leigh [7, 8, 9, 10]. În condiţiile de temperatură de 360—455°C, presiune subatmosferică (5—20 mmHg) şi fără hidrogen introdus din afară, s-a elucidat mecanismul pirolizei toluenului.

Conversiile mici (0,01—1,0%), la care s-au efectuat determinările, au făcut ca reacţiile secundare să fie reduse.

În aceste condiţii Szwarc şi Leigh stabilesc faptul că descompunerea termică a toluenului este o reacţie monomoleculară de ordinul întîi, a cărei constantă de viteză este dată de o energie de activare de 77,5 kcal/mol şi un factor de frecvenţă de $2 \times 10^{13} s^{-1}$.

Cercetările efectuate ulterior au scos în evidenţă asemănări mari între piroliză şi hidrodezalchilarea termică, deşi în ultimul caz reacţia are loc în prezenţă de hidrogen şi la o conversie mai mare.

Un prim pas spre elucidarea cineticii procesului de hidrodezalchilare termică l-a constituit studiul efectuat de către Silsby şi Sawyer [4] asupra comportării toluenului la temperaturi de 700—950°C şi presiune atmosferică.

În condiţiile unor conversii de 70—100% s-a putut scoate în evidenţă influenţa pe care cantitatea suficient de mare de hidrogen formată o are asupra naturii produselor cît şi asupra mecanismului reacţiei. Ulterior aceste experimentări au fost continuate în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune dar utilizîndu-se un adaos de hidrogen din afară. În aceste condiţii, în prezenţa hidrogenului, ordinul global al reacţiei devine 1,5, iar energia de activare scade de la 77,5 kcal/mol la aproximativ 50 kcal/mol.

Pe baza acestor rezultate Silsby şi Sawyer au propus următorul mecanism radicalic pentru hidrodezalchilarea termică a toluenului:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^{\bullet}$$

$$C_6H_5-CH_3 + H^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} + CH_4$$

$$C_6H_5^{\bullet} + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H^{\bullet}$$

Studiile au fost extinse de către Betts, Silsby şi Sawyer [5] la presiuni ridicate (100—250 atm.). Din compararea rezultatelor experimentale obţinute la presiune atmosferică şi presiune înaltă, reiese că valoarea energiei de activare nu se schimbă, factorul de frecvenţă fiind cel care scade de aproximativ trei ori, făcînd ca cele două grupe de valori ale constantelor de viteză să nu formeze una şi aceeaşi dreaptă pe diagrama Arrhenius.

Cercetările efectuate de către Stijntjes, Voetter, Roelofsen şi Verstappen [6], în domeniul de temperatură 700—900°C, presiune 1—20 ata. şi rapoarte molare hidrogen/toluen 1—20, au condus la elaborarea unei scheme complete a reacţiilor radicalice probabile, pe baza rezultatelor cinetice ce au indicat un ordin de reacţie de 1,5, o energie de activare de 56 kcal/mol şi un factor de frecvenţă de $5{,}1 \times 10^{11} (mol/l)^{-0,5} \times s^{-1,0}$.

Experimentările efectuate de Gonikberg, [11], la 530°C şi 45—120 atm. au furnizat date ce s-au corelat cel mai bine cu o ecuaţie de viteză de ordinul 0,8 faţă de toluen şi 0,9 faţă de hidrogen.

Tabelul 1

DATE ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE LA HIDRODEZALCHILAREA TERMICĂ A TOLUENULUI

| Tipul reactorului | Temperatura, C° | Presiunea, atm. | Energia de activare, kcal/mol. | Factorul de frecvență, A | Unitatea de exprimare a lui A |
|---|---|---|---|---|---|
| Continuu [6] | 700—900 | 1—20 | 56,0 | $5,1 \times 10^{11}$ | $(mol/l)^{-0,5} \times s^{-1,0}$. |
| Continuu [5] | 740—860 | 100—250 | 47,0 | $1,9 \times 10^{10}$ | Idem |
| Continuu [13] | 700—850 | 25—60 | 54,5 | $3,6 \times 10^{8}$ | $(mol/l)^{1,0} \times s^{-1,0} \times atm^{-1,5}$ |
| Static [12] | 580—650 | 0,02 | 43,0 | $1,0 \times 10^{9}$ | $(mol/l)^{-0,5} \times s^{-1,0}$ |

Dintre studiile cercetătorilor japonezi, o particularitate deosebită o prezintă cele efectuate de Matsuy [12], într-un reactor static la 580—660°C și presiuni subatmosferice. Datele obținute au confirmat ordinul 1,5 al reacției însă au indicat o energie de activare globală mai mică, de 43 kcal/mol. Pe baza acestor rezultate s-a indicat un mecanism de reacție în care sursa de atomi de hidrogen este constituită de reacția radicalilor fenil, benzil sau metil cu hidrogenul molecular.

Valorile cinetice obținute de diverși cercetători sînt prezentate în tabelul 1.

## Partea experimentală

Cercetările au fost efectuate într-o instalație pilot de laborator, în sistem dinamic (figura 1) utilizînd toluen de puritate ridicată (99,52% gr.) și hidrogen electrolitic.

Reacția a avut loc într-un reactor tubular izoterm, cu fluxul descendent, construit din

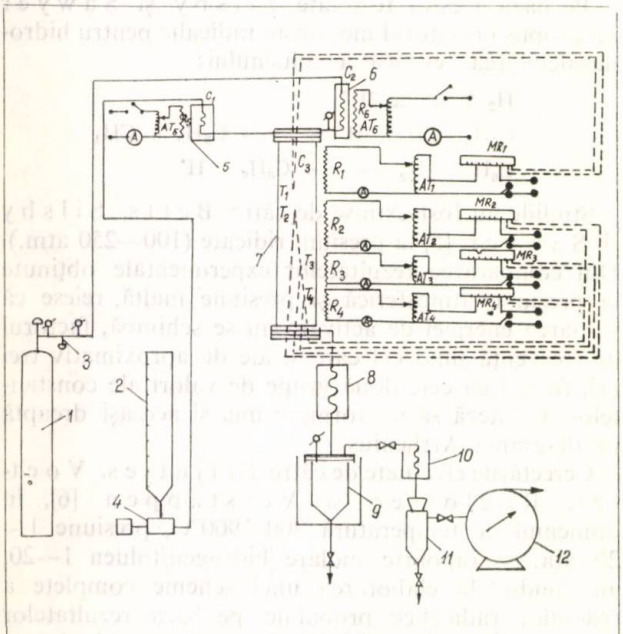


Fig. 1. Schema instalației experimentale:

*1* — butelie de hidrogen; *2* — biuretă alimentare; *3* — reductor de presiune; *4* — pompă dozatoare; *5* — vaporizator pentru materie primă (Cl); *6* — preîncălzitor pentru hidrogen (C2); *7* — reactor, *8* — răcitor treapta I; *9* — separator înaltă presiune; *10* — răcitor treapta II; *11* — separator joasă presiune; *12* — contor pentru gaze; $T_{1-4}$ — termocuple; *A* — ampermetru; $R_{1-6}$ — rezistențe pentru încălzire; $AT_{1-6}$ — autotransformatoare reglabile; $MR_{1-4}$ — milivoltmetre regulatoare.

țeavă de oțel inoxidabil avînd diametrul interior de 20 mm. Volumul reactorului a fost de 165,2 $cm^3$.

Temperaturile din interiorul reactorului au fost măsurate cu patru termocuple Cromel-Alumel montate în două țevi coaxiale cu reactorul.

Sistemul de alimentare a fost format din microbiurete și pompa de presiune, cu debit reglabil în limitele 0—780 $cm^3/h$.

Hidrogenul a fost introdus în sistem prin intermediul unui regulator de presiune.

Vaporizarea și preîncălzirea toluenului, precum și preîncălzirea hidrogenului s-a efectuat în preîncălzitoare diferite, înaintea nodului de amestec.

Pentru condensare, răcire și separare de faze au fost prevăzute sisteme adecvate pe circuitul de ieșire din reactor.

Instalația a fost prevăzută cu posibilități de măsurare și contorizare a debitelor de gaz și de măsurare a cantităților de lichid.

Presiunea în reactor a fost măsurată atît la intrare cît și la ieșire, pe vasul separator la înaltă presiune.

Instalația a fost prevăzută cu posibilități de prelevare, pentru analize a probelor de produs lichid din separator cît și a celor de gaze, după separatoare.

Materia primă, precum și produsul lichid de reacție au fost analizate cu un cromatograf Carlo-Erba 2305 cu detector de conductibilitate termică cu filamente, folosind o coloană cromatografică cu lungime 2,5 m, diametru interior 4 mm, prevăzută cu fază staționară 10% Carbowax 20 M pe suport Chromosorb W 60—80 mesh.

Gazele au fost analizate cu un cromatograf Becker 1457 cu detector de ionizare cu flacără, folosind o coloană cromatografică, cu lungime 5,5 m, diametru 4 mm, prevăzută cu o umplutură de Squalane pe suport Chromosorb P 60—80 mesh.

Existența unui gradient de temperatură apreciabil între zona de preîncălzire și zona izotermă de reacție a impus stabilirea timpului echivalent de reacție, utilizînd temperatura echivalentă vitezei medii politrope [14], sau determinarea volumului echivalent al reactorului $(V_R)_{ech.}$ și a raportului $(V_R/F)_{ech.}$ [15].

Experimentările s-au efectuat la temperaturile de 700, 720 și 750°C, la valori ale timpului de reacție cuprinse între 2 și 20s., rapoarte molare hidrogen/toluen 4 : 1; 6 : 1 și 8 : 1 și presiuni de 15 și 19 atm.

Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în figurile 2—5.

Studiul cineticii reacției s-a efectuat prin utilizarea metodei diferențiale și a metodei integrale de analiză a rezultatelor exprimentale [16] considerînd că pro-

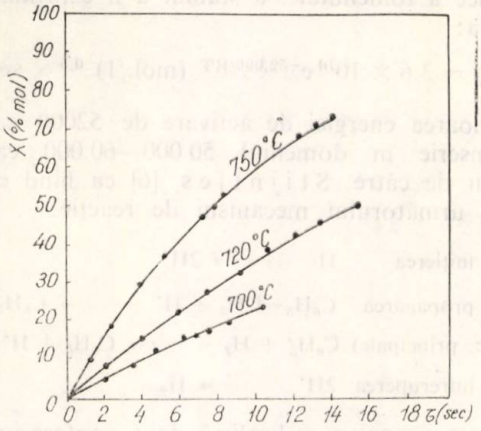



Fig. 2. Dependența conversiei toluenului de timpul echivalent de reacție; $P = 16$ ata; hidrogen / toluen = 4/1.

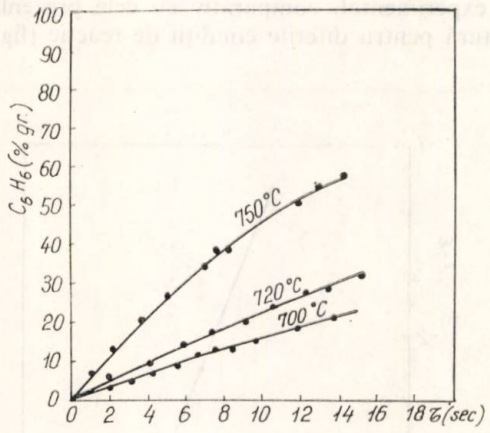



Fig. 3. Dependența randamentului în benzen de timpul echivalent de reacție; $P = 16$ ata; hidrogen/ toluen = 4/1.

cesul are loc fără variația numărului de moli și folosind următoarele ecuații cinetice diferențiale, care diferă prin ordinul de reacție în raport cu hidrogenul:

$$-\frac{d[C_6H_5-CH_3]}{d\tau} = k_1[C_6H_5-CH_3]$$

$$-\frac{d[C_6H_5-CH_3]}{d\tau} = k_{1,5}[C_6H_5-CH_3][H_2]^{0,5}$$

$$-\frac{d[C_6H_5-CH_3]}{d\tau} = k_2[C_6H_5-CH_3][H_2]$$

precum și formele integrate corespunzătoare:

$$k_1\tau = -\ln(1-X)$$

$$k_{1,5}\tau = \frac{1}{\left(\frac{P}{RT}\right)^{0,5}\left(\frac{1}{H_0+1}\right)^{0,5}(H_0-1)^{0,5}} \times$$

$$\times \ln \frac{\sqrt{(H_0-X)}+\sqrt{(H_0-1)}}{\sqrt{(H_0-X)}-\sqrt{(H_0-1)}} \times \frac{\sqrt{H_0}-\sqrt{(H_0-1)}}{\sqrt{H_0}+\sqrt{(H_0-1)}} \quad [19]$$

$$k_2\tau = \frac{1}{\frac{P}{RT}} \times \frac{1+H_0}{H_0} \times \frac{X}{(1-X)}$$

**Tabelul 2**

VALORI ALE VITEZEI INIȚIALE DE REACȚIE

| Nr. exp. | $(-r_{C_6H_5-CH_3}) \times 10^5$ |
|---|---|
| 1 | 3,80 |
| 2 | 2,81 |
| 3 | 2,22 |

De asemenea, considerînd viteza de reacție ca fiind exprimată de o ecuație generală de forma:

$$-r_{C_6H_5-CH_3} = k[C_6H_5-CH_3]^a[H_2]^b$$

s-a determinat constanta de viteză, precum și ordinul de reacție în raport cu reactanții individuali, utilizînd vitezele inițiale de reacție stabilite în trei experimente distincte.

Utilizarea vitezei inițiale s-a impus pentru evitarea influenței posibile a produșilor de reacție asupra vitezei de reacție. Prelucrarea datelor experimentale s-a efectuat utilizînd metoda celor mai mici pătrate.

Experimentările ce au furnizat datele necesare determinării vitezei de reacție inițiale s-au efectuat

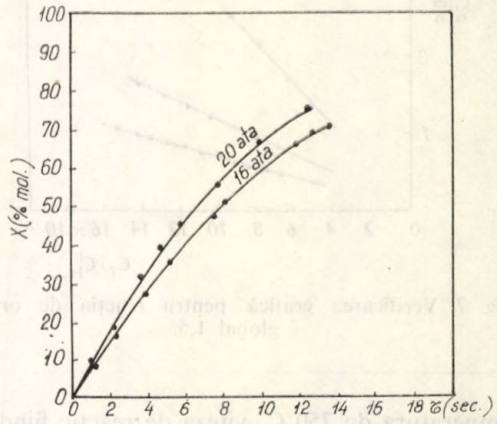



Fig. 4. Dependența conversiei toluenului de timpul echivalent de reacție la presiuni diferite: temperatura 750°C; hidrogen/toluen = 4/1.

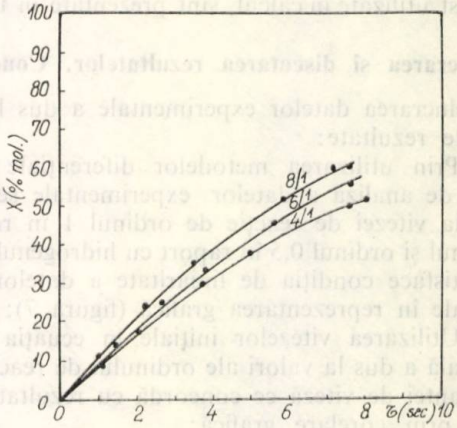



Fig. 5. Dependența conversiei toluenului de timpul echivalent de reacție la rapoarte hidrogen/toluen diferite: temperatura 750°C; $P = 16$ ata.

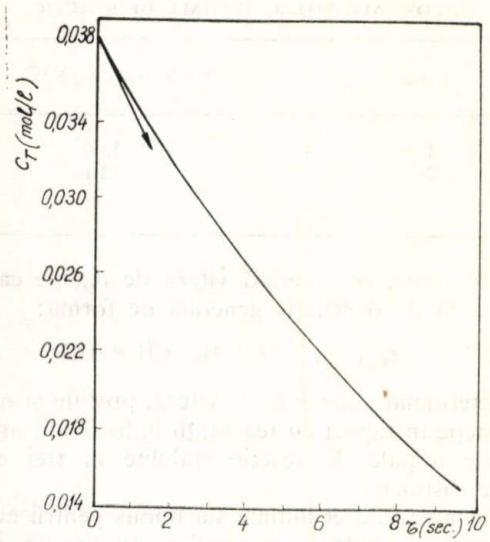



Fig. 6. Metoda grafică pentru determinarea vitezei inițiale de reacție.

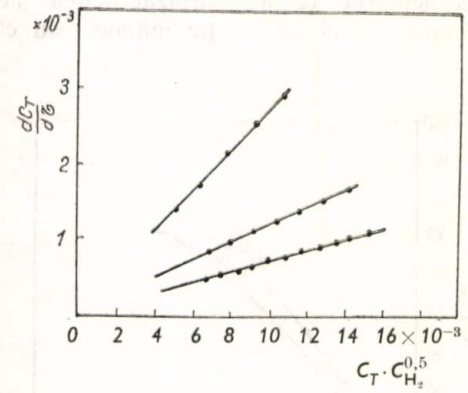



Fig. 7. Verificarea grafică pentru reacția de ordin global 1,5.

la temperatura de 750°C, viteza de reacție fiind obținută prin reprezentarea grafică a curbei C în funcție de $\tau$ și determinarea pantei la $\tau = 0$, ca în figura 6.

Valorile stabilite, ale vitezelor de reacție inițiale ce au fost utilizate în calcul, sînt prezentate în tabelul 2.

## Prelucrarea și discutarea rezultatelor. Concluzii

Prelucrarea datelor experimentale a dus la următoarele rezultate:

— Prin utilizarea metodelor diferențiale și integrale de analiză a datelor experimentale se verifică ecuația vitezei de reacție de ordinul 1 în raport cu toluenul și ordinul 0,5 în raport cu hidrogenul, ecuație ce satisface condiția de liniaritate a datelor experimentale în reprezentarea grafică (figura 7);

— Utilizarea vitezelor inițiale în ecuația cinetică generală a dus la valori ale ordinului de reacție și ale constantei de viteză ce concordă cu rezultatele obținute prin corelare grafică;

— Constantele de viteză determinate la cele trei nivele ale temperaturii de reacție (700, 720 și 750°C) au permis stabilirea valorii de 52 000 cal/mol. pentru energia de activare (figura 8);

Constanta vitezei de reacție a hidrodezalchilării termice a toluenului s-a stabilit a fi exprimată prin relația:

$$k_{1,5} = 3{,}6 \times 10^{10}\, e^{-52.000/RT}\ (\text{mol./l})^{-0,5} \times \text{sec.}^{-1,0}$$

Valoarea energiei de activare de 52000 cal./mol. se înscrie în domeniul 50 000—60 000 cal./mol. definit de către Stijntjes [6] ca fiind caracteristic următorului mecanism de reacție:

— inițierea $H \longrightarrow 2H^{\cdot}$

— propagarea $C_6H_5-CH_3 + H^{\cdot} \longrightarrow C_6H_5^{\cdot} + CH_4$

(ec. principale) $C_6H_5^{\cdot} + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H^{\cdot}$

— întreruperea $2H^{\cdot} \longrightarrow H_2$

Acest mecanism radicalic în lanț, conferă un ordin global al reacției de hidrodezalchilare a toluenului de 1,5.

Trasarea diagramei Arrhenius pentru datele obținute experimental, comparativ cu cele prezentate în literatură pentru diferite condiții de reacție (figura 9)

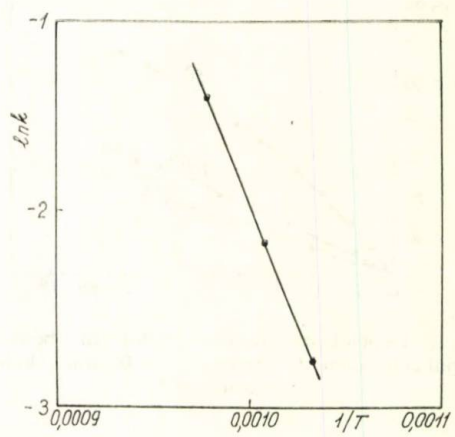



Fig. 8. Dependența de temperatură a vitezei de reacție.

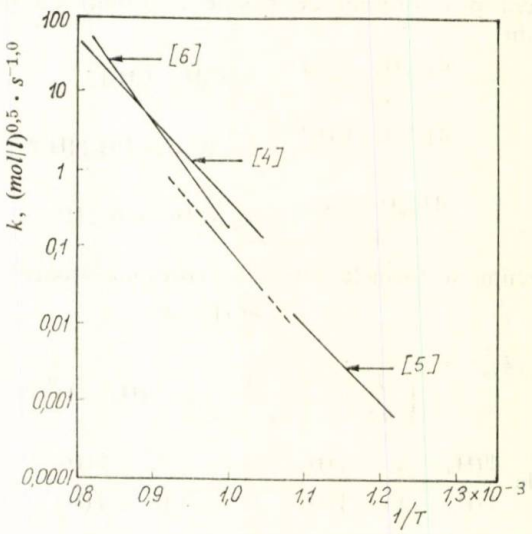



Fig. 9. Dependența de temperatură a constantei vitezei de reacție.

indică faptul că în general valorile determinate se încadrează între cele stabilite de către Betts, Popper şi Silsby [5] la temperaturi relativ scăzute (540—660°C) şi presiune ridicată (100 at) şi cele determinate de către Silsby şi Sawyer [4] în condiţii de temperatură ridicată (750—900°C) şi presiune atmosferică.

Se apreciază că în domeniul temperaturilor înalte de reacţie valorile constantei de viteză se vor apropia de cele obţinute de către Silsby şi Sawyer [4] pe cînd în domeniul temperaturilor joase acestea vor fi aproximativ egale cu cele obţinute de către Betts şi Popper [5].

S-a constatat că, la nivele ale conversiei de 65—75% mol. s-au obţinut randamente de 55—60%gr. în benzen în condiţii în care selectivitatea reacţiei a fost de 85—98%, iar hidrocarburile grele au reprezentat numai 0,4—1,0% gr.

Formarea în condiţiile de desfăşurare a procesului în strînsă corelaţie cu gradul de transformare a toluenului, a bifenilului ca principal produs de condensare, a impus continuarea cercetărilor în această direcţie.

**Notaţii**

$\tau$ — timpul de reacţie, s
$k$ — constanta de viteză de reacţie, $(l/mol)^{1-n} \times s^{-1}$
$H_0$ — raportul molar hidrogen/toluen
$X$ — conversia toluenului, % mol.
$F$ — debitul volumetric de alimentare, $cm^3/s$.
$r$ — viteza de reacţie
$C$ — concentraţia reactantului,mol./l

**Bibliografie**


1. THOMAS, C. PONDER, Hydrocarbon Processing, **55**, nr. 11 noiembrie 1976, p. 24.
2. STOBUGH, R, Hydrocarbon Processing, **45**, nr. 2, 1966, p. 137.
3. DEWITT, J. D., Hydrocarbon Processing, **53**, nr. 11, 1974, p. 121.
4. SILSBY, R. I., SAWYER, F. W., J. Appl. Chem., **6**, august 1956, p. 347.
5. BETTS, W. D., POPPER, F., SILSBY, R., J. Appl. Chem., **7**, sept. 1957, p. 497.
6. STIJNTJES, G. J., VOETTER, H., ROELOFSEN, E. F., VERSTAPPEN, J. J., Erdöl Kohle, **14**, 1961, p. 1011.
7. SZWARC, M., J. Chem. Phys., **16**, 1948, p. 128.
8. SZWARC, M., J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 431.
9. SZWARC, M. J., Chem. Phys., **18**, 1950, p. 1142.
10. LEIGH, C. H., SZWARC. M. J., Chem. Phys., **2**, 1952, p. 403, 844.
11. GONIKBERG, M. G., DEROGOCHINSCHI, A. Z., MITROFANOV, M. G., Khim. i Tehnol. Topliv. i Masel, **7**, apr. 1962, p. 11.
12. MATSUY, H., AMANO, A., TOKUHISA, H., Bull. Japan Petrol. Inst., **1**, 1959, p. 67.
13. TSUCHIYA, A., HASCHIMOTO, A., TOMINAGA, H., MASAMUNE, S., Bull. Japan Petrol Inst., **1**, 1959, p. 73.
14. RAŞEEV, S., Procese distructive de prelucrarea ţiţeiului; Ed. tehnică Bucureşti, 1964, p. 63.
15. HOUGEN, O. A., WATSON, K. M., Chemical Process Principles, **III**, J. Wiley, Londra — 1952.
16. LEVENSPIEL, O., Tehnica reacţiilor în ingineria chimică; Ed. tehnică, Bucureşti, 1967, p. 58.
17. MASAMUNE, S., FUKUDA, I., KAWATANI, T., MAEDA, E., Japan Chemical Quarterly **IV—II**, p. 13.
18. FEIGELMAN, S., O'CONNOR, C. B., Hydrocarbon Processing, **44**, nr. 12, 1965, p. 140.
19. SHULL, S., HIXON, A., I.E.C. Process Design. Develop., 5, nr. 2, apr. 1966, p. 25.


* * *

# recenzie

* * * Flavonoids and Bioflavonoids. Current Research Trends. **Flavonoide şi bioflavonoide. Tendinţe actuale în cercetare.** Ed. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977, 467 pag.

Flavonoidele şi bioflavonoidele sînt compuşi fenolici sintetici sau produse naturale, derivate de la cromonă, chalconă, izoflavon şi pterocarpan.

Lucrarea, editată de L. Farkas, M. Gábor şi F. Kállay, prezintă un număr de 43 de comunicări ştiinţifice susţinute la cel de-al cincilea Simpozion de bioflavonoide, care a avut loc în anul 1977, la Mátrafüred, Ungaria.

În acest domeniu de cercetare, chimiştii maghiari, prin lucrările lui Szent—Györgyi, descoperitorul vitaminei P, şi-au însuşit o bogată experienţă, care s-a impus pe plan internaţional.

În plante, bioflavonoidele joacă roluri diverse, participînd la procesul de fotosinteză, la atragerea insectelor în fenomenul de polenizare şi la respingerea infecţiilor determinate de fungii. În ultimul timp s-a constatat că flavonoidele izolate din *Sophora tomentosa* şi, anume sophoronolul, isosophoronona şi isosophoronolul, au acţiuni antibacteriale şi antitumorale. Ţinînd seama de aceste caracteristici, cercetătorii italieni G. B. Marini Bettolo şi F. Delle Monache au studiat şi stabilit structura chimică a acestor flavonoide, în care un rol important îl au resturile prenilice. Un pterocarpan şi anume isatina, izolată din *Pisum sativum*, are o puternică acţiune antifungică. Pisatina a fost sintetizată de D. M. X. Donnlly, pornind de la materia primă 1-4-defenoxi-but-2-ină, ce suferă prin încălzire mai multe transpoziţii sigmatropice.

Într-un amplu studiu de literatură, H. Wagner clasifică noile structuri în seria flavonoidelor în 6 clase de substanţe care se caracterizează prin grupe fenolice: flavonoide prenilate, flavonoide cu structură trifenilmetanică, *C*-benzilflavonoide, flavonoliganzi, hidroxichalcone, flavonoid-*O*- şi *C*-glicozide. La determinarea structurii acestor clase de flavonoide o importanţă deosebită prezintă metoda RMN prin C-13 şi metodele chiroptice.

La acest simpozion au fost prezentate, de asemenea, două comunicări, care au tratat structura, conformaţia, biosinteza şi proprietăţile procianidinelor. Chimiştii R. Bognar şi M. Rakosi care cercetează noi derivaţi biologici activi din clasa flavonoidelor, studiază şi acţiunea sinergetică a acestor substanţe faţă de vitamina C şi în terapia bolilor circulatorii. O comunicare interesantă a fost şi cea care a prezentat sintezele spiroroman-4-onelor, susţinută de către L. Töhes şi R. Bognar.

În alte lucrări au fost tratate proprietăţile chimice ale flavonoidelor, precum şi transformările lor metabolice, în organismele vii.

Trebuie apreciată ideea editorilor de a publica într-un volum aceste diverse lucrări din domeniul de cercetare atît de fertil al bioflavonoidelor.

FL. IORDACHE

ELENA ȘTEFANCU

# Folosirea coloranților azoici ca reactivi analitici

D.C. 543-42:668.8

**The study consists of a short presentation of the new achievements in the application of the azo dyestuffs in photometry. It represents a means of information in this domain, which has been developing lately in theory and in practice.**
**The necessity of knowing and foreseeing the analytical properties of these reagents is presented and the structure of the complexes formed with metals is discussed which may lead the practical application of these chelate compounds.**

Dintre reactivii organici, coloranții azoici ocupă un loc important în chimia analitică, utilizarea lor explicîndu-se prin numărul mare de coloranți deja existenți, prin posibilitatea sintezei de noi coloranți prin metode simple și cunoscute și prin aplicațiile practice ale acestora. Este știut că domeniul principal de aplicare a coloranților azoici este industria ușoară. Aici, coloranții pot fi folosiți simpli sau sub formă de complecși cu metalele. De aceea studiul complexării în soluție prezintă și interes practic. Pentru o vopsire mai rezistentă a nylonului se folosesc complecși de crom sau cobalt în raport de combinare 2 : 1 [1]. E m e r y [2] face o trecere în revistă a coloranților și a tehnologiei finisării fibrelor, a cărei dezvoltare este legată de industria coloranților. S h e t t y accentuează de asemenea că, pentru nylon sînt foarte buni coloranții complexați cu metalele [3].

În chimia analitică, coloranții azoici se folosesc cu precădere la determinări fotometrice. Cercetările întreprinse în această direcție au încercat să stabilească criterii de alegere a reactivilor cei mai eficace, relațiile dintre structură și proprietățile analitice ca selectivitatea și sensibilitatea. A h m e d l i și colaboratorii [4] au luat în considerare următorii factori pentru caracterizarea spectrofotometrică a sensibilității reactivului: diferența $\lambda_{MeR}-\lambda_{HR}$, unde $\lambda_{MeR}$, $\lambda_{HR}$ sînt lungimile de undă corespunzătoare absorbției maxime a complexului și a reactivului; diferența absolută și relativă dintre coeficienții molari de extincție a complexului $\varepsilon_{MeR}$ și a reactivului, $\varepsilon_{HR}$, la $\lambda_{max}$: $\varepsilon_{MeR}-\varepsilon_{HR}$ și $\varepsilon_{MeR}/\varepsilon_{HR}$; diferența $\Delta pH = pH_{1/2,s} - pH_{1/2,c}$, unde $pH_{1/2,s}$ este $p$H-ul la care se observă trecerea pe jumătate a reactivului în forma de sare și $pH_{1/2,c}$ $p$H-ul trecerii reactivului pe jumătate în complex.

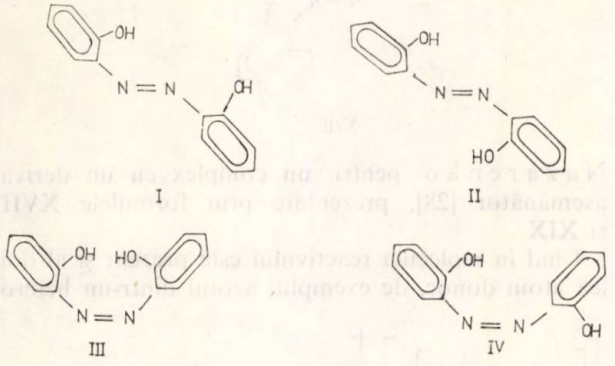
Formarea combinațiilor complexe este influențată de structura ionului metalic, structura reactivului, condițiile de reacție.

*Ionul metalic* este acceptor de electroni și parametrii care determină capacitatea de complexare sînt de natură electrostatică sau cuantică. Parametrii electrostatici sînt legați de sarcină, rază potențial de ionizare, electronegativitate. Parametrii cuantici sînt legați de structura electronică și anume de orbitalii neocupați cu electroni, care determină capacitatea de coordinație a ionului central și repartizarea stereochimică a liganzilor.

*Structura reactivului* are de asemenea o contribuție importantă în formarea combinațiilor complexe tip chelat. Capacitatea de reacție a ligandului este condiționată de existența în molecula sa a anumitor grupări de atomi [5]. Acestea sînt de două tipuri: grupare funcțional analitică, GFA, care condiționează capacitatea de reacție a reactivului în raport cu ioni diferiți și care determină mecanismul de reacție; grupa analitic activă, care modifică parțial proprietățile complexului cum ar fi solubilitatea, intensitatea culorii, stabilitatea. Coloranții azoici care pot fi folosiți ca reactivi analitici fotometrici conțin gruparea funcțional analitică formată din grupa azo, — N = N —, donoare și cel puțin o grupă acidă în poziția *orto* față de grupa *azo*. Reacțiile ionilor metalici cu coloranții *azo* pot decurge fie în soluție, fie pe un precipitat (de ex. hidroxid de magneziu [6, 7]. În fotometrie, complecșii formați sînt solubili în apă, de aceea studiul echilibrelor în soluții apoase prezintă importanță. Sensibilitatea și selectivitatea reactivului este determinată de restul acid din poziția *orto* față de grupa *azo* și influențată de restul substituienților din nucleul aromatic. Există multe studii a coloranților *azo* și a complecșilor cu metalele a acestora [13—19]. S a v v i n și colaboratorii fac o sinteză a grupelor caracteristice pentru diferiți ioni metalici, arătînd că sînt specifice resturile acide corespunzătoare unui acid cu care ionul metalic formează o sare insolubilă. De exemplu, vor forma combinații complexe mai stabile cu coloranții care posedă grupa OH cationii care hidrolizează puternic, cu grupa $SO_3H$, cei care formează sulfați insolubili, $AsO_3H_2$, care formează arseniații insolubili etc.

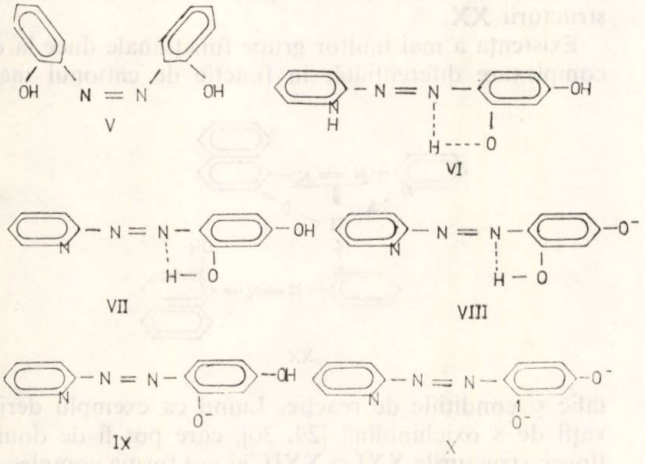
Prezența grupei *azo* ca legătură dublă în molecula reactivului determină o structură spațială, ducînd la existența a două tipuri de izomeri, *cis* și *trans*. Au fost studiați izomerii *cis* și *trans* ai azobenzenului

ca structură de bază [10]. Forma *trans* este mai stabilă, care, după Pauling este coplanară. Studiile cu raze X au arătat că molecula formei *cis* este rotită cu 50°C. Cînd există grupe OH în poziția *orto* față de grupa *azo*, forma *trans* este stabilizată și mai mult prin stabilirea legăturilor de hidrogen intramoleculare, iar numărul izomerilor sterici crește. În cazul azobenzenului disubstituit sînt posibili cinci izomeri cu structurile I, II, III, IV, V. În cazul acestor derivați va interveni o împiedicare sterică mai pronunțată.



Din punctul de vedere al structurii, reactivul colorant azoic a primit denumiri uzuale după: a) restul acid din poziția *orto* față de grupa *azo:* derivați sulfonici, arsonici, carboxi, fosfonici, hidroxiazo; b) după restul de moleculă organică considerată de bază: derivați ai acidului cromotropic, piridil, tiazolil, pirazolonici, de rodanină, chinolină, sare R, acid F etc.

Structura colorantului azoic în soluție depinde mult de *p*H. De exemplu, reactivul mult utilizat 4-(2-piridilazo)rezorcina (PAR) are structurile VI, VII, VIII, IX, X în funcție de diferite valori ale *p*H-ului.

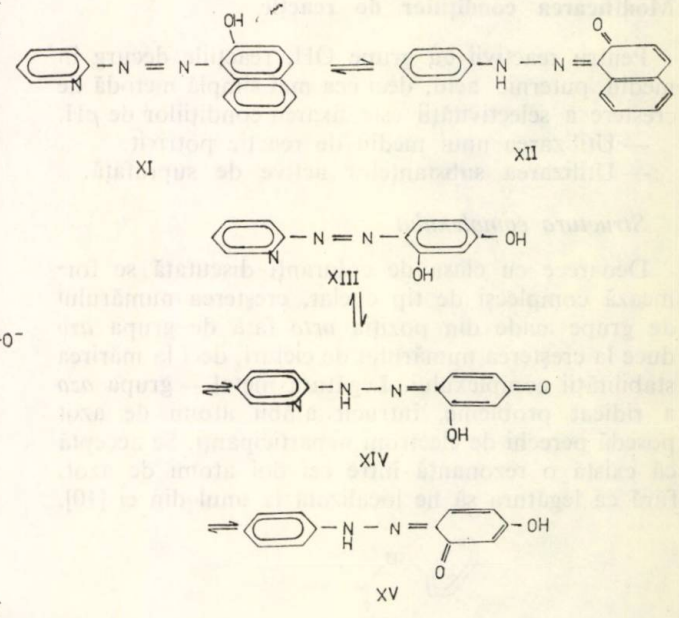


Structura VI există la $pH < 2,5$, structura VII la $pH = 3—5,5$, structurile VIII și IX la $pH = 6—12,5$ și structura X la $pH > 12,5$ [14].

*Condițiile de reacție* influențează structura reactivului, formarea și stabilitatea complexului. Cel mai important este *p*H-ul. Pentru mulți reactivi și ioni metalici s-au găsit structuri particulare a complexului în funcție de *p*H. Valoarea optimă a *p*H-ului reacției analitice se găsește experimental. Totuși, s-au făcut încercări de a-l prevedea. Astfel, K u z n e ț o v [8] a prevăzut aproximativ *p*H-ul reacției analitice în funcție de *p*H-ul de hidroliză al elementului, pe baza ipotezei analogiei. În această teorie a fost ignorată structura reactivului, iar hidroliza depinde de mulți factori. Din punctul de vedere al reactivului, sînt mai convenabili cei cu caracter slab acid, care face posibilă utilizarea în medii puternic acide, cînd nu intervine hidroliza ionului metalic. B a s a r g h i n și colaboratorii [9] au încercat să stabilească o relație matematică între *p*H-ul reacției analitice și proprietățile acidobazice ale grupării funcțional analitice. El a introdus valoarea $pH_{50}$, *p*H-ul trecerii pe jumătate a reactivului în forma de sare.

Formarea complexului are loc prin înlocuirea hidrogenului grupei acide din poziția *orto* față de grupa *azo* prin metal, deci tăria legăturii Me—R este dependentă de tăria legăturii R—H, complecșii formîndu-se la valori determinate de *p*H [33].

Mediul de reacție (solventul) influențează de asemenea reacția chimică prin influența sa asupra structurii reactivului. Se știe că în soluție coloranții azoici există sub două forme tautomere în echilibru: chinonhidrazoică și azoică. Solvenții deplasează echilibrul spre o formă sau alta. De exemplu, considerînd derivații 1-(2-piridilazo)-2 naftol (PAN) și 4-(2-piridilazo)rezorcina (PAR) aceștia există în soluție sub formele tautomere cu structurile XI, XII și respectiv XIII, XIV, XV [17]. În solvenții polari, pentru PAN echilibrul se deplasează spre forma chinonhidrazoică, iar pentru PAR, spre forma azoică. R u d o m e t k i n a și colaboratorii [24, 25] au arătat de asemenea că solvenții neapoși influențează asupra formelor



tautomere, deplasînd echilibrul spre structura nepolară, azoică. Prezența substituienților, în poziția *orto* față de grupa *azo* influențează asupra deplasării echilibrului favorizînd fie formarea structurii chinonhidrazoice, fie mărind lungimea de undă a structurii azoice ca urmare a formării cu solvenții a legăturii de hidrogen. Solvenții influențează asupra tăriei bazice a reactivului [12].

S-a arătat de asemenea influența substanțelor active de suprafață [26,27], S-a constatat că adăugarea acestora duce la micșorarea *p*H-ului de complexare, provoacă o deplasare bato- sau hipsocromă a absorbției, crește selectivitatea reacției. Substanța activă formează o micelă coloidală pe care se adsorb coloranții. Solubilizarea colorantului duce la formarea legăturilor de hidrogen cu solventul și electronii π din sistem pot participa mai complet la legătura chimică.

*Creșterea sensibilității și selectivității* reactivului se poate realiza prin modificarea structurii acestuia și prin modificarea condițiilor de reacție.

*Modificarea structurii reactivului* poate consta în:

— Introducerea unei a doua grupe *azo*, care mărește lanțul conjugat și determină micșorarea sarcinii pozitive induse asupra primei grupe *azo*, ceea ce duce la întărirea legăturii Me—N [20].

— Sinteza reactivilor cu heterociclu, care mărește numărul grupelor donoare [16].

— Introducerea grupelor care influențează proprietățile acido-bazice ale reactivului. Un studiu sistematic a două clase de reactivi, de sare R și acid cromotropic [21, 22] a demonstrat că prezintă interes analitic numai reactivii care conțin substituienți electronegativi ca $NO_2$, Cl, Br, $SO_3H$ etc. în poziția *meta* față de grupa *azo*. Aceștia influențează asupra contrastului reacției și stabilității complexului.

— Introducerea în pozițiile apropiate de grupele acide a unor substituienți care împiedică steric formarea complecșilor cu ionii care au rază mare crește selectivitatea.

— Introducerea unei a doua grupe funcționale pentru mascarea ionilor străini [9].

## Modificarea condițiilor de reacție

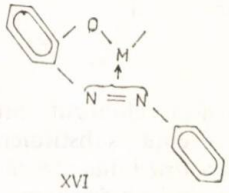
Pentru reactivii cu grupe OH, reacțiile decurg în mediu puternic acid, deci cea mai simplă metodă de creștere a selectivității este fixarea condițiilor de *p*H.

— Utilizarea unui mediu de reacție potrivit.

— Utilizarea substanțelor active de suprafață.

### *Structura complexului*

Deoarece cu clasa de coloranți discutată se formează complecși de tip chelat, creșterea numărului de grupe acide din poziția *orto* față de grupa *azo* duce la creșterea numărului de cicluri, deci la mărirea stabilității complexului. Legătura metal — grupa *azo* a ridicat probleme, întrucît ambii atomi de azot posedă perechi de electroni neparticipanți. Se acceptă că există o rezonanță între cei doi atomi de azot, fără ca legătura să fie localizată la unul din ei [10].

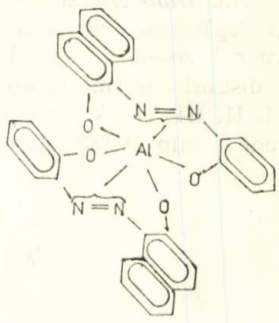


XVI

La aceeași concluzie a ajuns și Yoshida Tooru și colaboratorii [35] prin măsurarea spectrelor electronice de raze X al complexului. Se formează un chelat cu cicluri de cinci membri cu structura XVI.

Structura XVII este a unui complex dintre aluminiu și un reactiv dihidroxiazo [10].

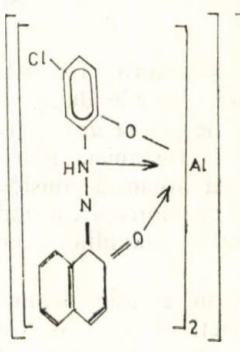
Ținînd cont însă de structura chinonhidrazoică în mediu acid, se propun și alte structuri date de



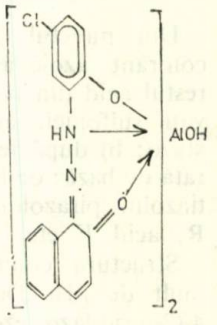
XVII

Nazarenko pentru un complex cu un derivat asemănător [28], prezentate prin formulele XVIII și XIX.

Cînd în molecula reactivului este prezent și al doilea atom donor, de exemplu, azotul dintr-un hetero-



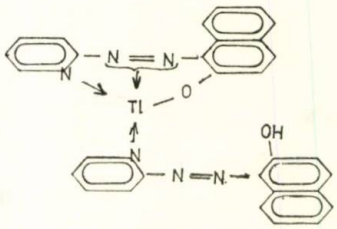
XVIII



XIX

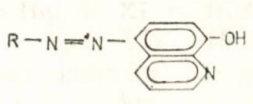
ciclu, acesta participă la legătura chimică conform structurii XX.

Existența a mai multor grupe funcționale duce la o complexare diferențiată, în funcție de cationul me-

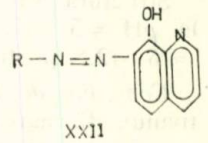


XX

talic și condițiile de reacție. Luînd ca exemplu derivații de 8 oxichinolină [29, 30], care pot fi de două tipuri, structurile XXI și XXII, ei pot forma complecși



XXI

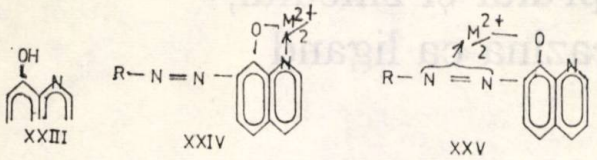


XXII

astfel: cu reactivul XXI un singur tip de complex cu gruparea funcțională cu structura XXIII, iar cu derivatul XXII, în mediu acid se obține complexul

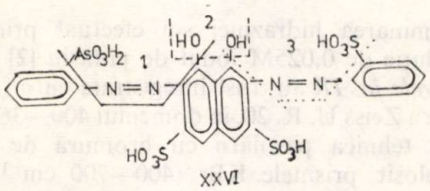
cu structura XXIV, iar în mediu neutru cu structura XXV.

Pentru bisazoderivaţii acidului cromotropic, care posedă trei grupe funcţionale diferite, notate 1, 2, 3



XXIII XXIV XXV

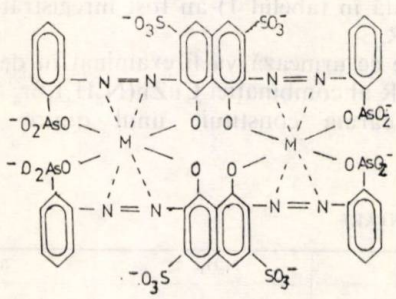
în structura XXVI, există trei tipuri de complecşi: U (VI) reacţionează cu grupa 1 iar 2 şi 3 rămîn libere, $Ba^{2+}$ complexează cu 3 iar 1 şi 2 rămîn libere [13], $Al^{3+}$, $Tl^{+}$ complexează cu 2 iar 1 şi 3 rămîn libere [20].



XXVI

Un studiu mai detaliat asupra mecanismului reacţiei şi a structurii complecşilor cu bisazoderivaţii acidului cromotropic se dă în lucrările [14, 31, 32].

Se mai pune problema dacă complecşii formaţi sînt mononucleari sau polinucleari. De exemplu, pentru complecşii cu raportul de combinare 1 : 1, consideraţi mononucleari, B u d e ş i n s k i (din [14]) propune o structură de complex binuclear, cu raport de combinare 2 : 2 cu formula XXVII.



XXVII

Tot în lucrarea lui S a v v i n şi colaboratorii [14] se face o discuţie interesantă asupra structurii spaţiale a complecşilor.

În literatura de specialitate sînt indicaţi numeroşi azocoloranţi utilizaţi în fotometrie [13, 34, 36, 39].

În concluzie, toate studiile amintite au urmărit:

— Determinarea proprietăţilor analitice ale coloranţilor azoici capabili să formeze chelaţi şi îmbunătăţirea acestora.

— Stabilirea condiţiilor optime de reacţie, studiul chimismului reacţiei.

— Stabilirea structurii chelaţilor.

Datorită materialului vast, nu s-a discutat în această notă stabilitatea combinaţiilor complexe şi factorii care o influenţează.

Din cele arătate se deduce că factorul principal care determină proprietăţile analitice ale coloranţilor azoici este structura lor, care include grupările funcţional analitice care influenţează mecanismul de reacţie şi grupele analitic active care duc la întărirea stabilităţii chelatului, întărirea culorii, deci structura determină sensibilitatea şi selectivitatea reacţiei.

**Bibliografie**


1. AINSWORTH, H., Dyer, **78**, 3, 1962, p. 191.
2. EMERY, I. VALKO, Principles of Dyeing Man-Made Fibers (T 1966, CFS Iaşi)
3. SHETTY, G., J. Soc. Dyers Colourists, **71**, 1955, p. 705 (din 2)
4. AHMEDLI, M. K. şi GLUŞCENKO, E. L., J. Anal. Him., **29**, 5, 1964, p. 556.
5. KULBERG, L. M., Organiceskie reactivî v analiticescoi himii, Goshimizdat, Moscova—Leningrad, 1950.
6. KUZNEŢOV, V. I., J. Anal. Him., **11**, 1, 1956, p. 81.
7. BUSEV, S. I., SOKOLOVA, E. V. şi BITVOT, Z. A., J. Anal. Him., **16**, 6, 1961, p. 674.
8. KUZNEŢOV, V. I., J. Anal. Him., **6**, 1951, p. 139.
9. BASARGHIN, N. N., Teoreticeskie aspektî izbiratelnosti deistviia organiceskih reaghentov i prognozirovaniia ih analiticeskih svoistv, din „Himiceskie i fizikohimiceskie metodî analiza rud, porod i mineralov", Izdatelstvo nauka, Moscva, 1974, p. 5.
10. PERBERIS, M., şi REYNOLDS, G. F., Anal. Chim. Acta, **19**, 1958 p. 194.
11. BECK, M. T., Chemistry of Complex Echilibria, Akadémiai Kiado Budapest, 1970.
12. POLLET, R., Ind. Chim. Belg **32**, 1 1967 p. 32.
13. SAVVIN, S. B. şi DEDKOV I. M., J. Anal. Him., **19**, 1, 1964, p. 21.
14. SAVVIN, S. B. şi KUZIN, E. L., J. Anal. Him., **22**, 7, 1967, p. 1058.
15. SAVVIN, S. B., J. Anal. Him., **22**, 11, 1967, p. 1627.
16. SAVVIN, S. B., J. Anal. Him., **28**, 1, 1973, p. 130.
17. PILIPENKO, A. T. şi SAVRANSKII L. J., J. Anal. Him., **32**, 3, 1977, p. 421.
18. LATIMER, GEORGE W. jr., Talanta, **15**, 1, 1968, p. 1.
19. NAVRÁTIL, Oldrich Chemické Listy, **60**, 4, 1966.
20. SAVVIN, S. B., J. Anal. Him., **17**, 7, 1962, p. 785.
21. ALIMARIN, J. P., SAVVIN, S. B. şi DEDKOV, Iu. M., J. Anal. Him., **19**, 3, 1964, p. 328.
22. RIABCIKOV, D. J., SAVVIN, S. B. şi DEDKOV, Iu., M., J. Anal. Him., **19**, 10, 1964, p. 1210.
23. KUZNEŢOV, V. I., BALŞAKOVA, D. I. şi FAN-MIN, J. Anal. Him., **18**, 2, 1963, p. 160.
24. RUDOMETKINA, T. F., IVANOV, V. M. şi BUSEV, A. I., J. Anal. Him., **32**, 7, 1977, p. 1277.
25. RUDOMETKINA, T. F., IVANOV, V. M. şi BUSEV, A. I., J. Anal. Him., **31**, 5, 1976, p. 877.
26. CERNOVA, R. K., J. Anal. Him., **32**, 8, 1977, p. 1470.
27. BELOUSOVA, V. V. şi CERNOVA, R. K., J. Anal. Him., **32**, 9, 1977, p. 1669.
28. NAZARENKO, V. A. şi LIAM NGOK THU, J. Anal. Him., **23**, 8, 1967, p. 1175.
29. CERKESOV, A. I., J. Anal. Him., **17**, 1, 1962, p. 16.
30. ANDERSON, R. G. şi NICKLESS G., Analyst, **92**, nr. 1093, 1967, p. 207.
31. NEMODUKT, A. A., J. Anal. Him., **29**, 7, 1964, p. 790.
32. BERGE, H., Z. Chem., **9**, 6, 1969, p. 178.
33. BABKO, A. K. şi VASILEVKA, V. T., J. Anal. Him., **18**, 1, 1962, p. 71.
34. POPA, G. şi MOLDOVEANU, S., Reactivii organici în chimia analitică, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1976.
35. YOSHIDA TOORU, SAWADA SHIGEMAZA Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, 1, 1975, p. 345. (din C.A. 82—148.057 n)
36. POPA, G., PARALESCU, I. A., Chimie Analitică, Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1977.
37. BREZEANU, M., SPACU, P., Chimia combinaţiilor complexe, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.
38. MACAROVICI, C., Chimie anorganică. Metale. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
39. LOURIÉ, Y., Aide memoire de chimie analytique. Ed. Mir, Moscova, 1975.

MARIA BREZEANU
CRISTINA MANDRAVEL
MELANIA GUȚUL
LIGIA TODAN

# Studiul unor combinații complexe heteronucleare, ale cuprului și zincului, cu hidrazina ca ligand

D.C.546.56–386:543.422.4

**The paper deals with the new complex heteropolinuclear combinations of copper and zinc with hydrazine, characterized by means of a chemical elementary analysis and of infra-red spectroscopy.**

În această lucrare se urmărește stabilirea condițiilor de obținere și de caracterizare prin analiză chimică elementară și spectre în infraroșu a unor combinații complexe heteronucleare ale bromurilor de cupru și zinc care conțin hidrazina ca ligand, de formula generală $Cu_nZn_m(N_2H_4)_{2(n+m)}Br_{2(n+m)}$ unde pentru $n = 1, m = 1, 2, 3, 4$ și pentru $m = 1, n = 1, 2, 3, 4$.

## Partea experimentală

*Sinteza combinațiilor complexe* $Cu_nZn_m(N_2H_4)_{2(n+m)}Br_{2(n+m)}$ *unde* $n = 1$; $m = 1, 2, 3, 4$ și $m = 1$; $n = 1, 2, 3, 4$.

La soluțiile obținute prin dizolvarea 3,91; 2,93; 1,95; 0,97; 0,49; 0,36; 0,24 g CuO și 1 g ZnO în acid bromhidric 20% în exces s-a adăugat la rece (0°C), sub agitare continuă soluție de hidrazină 40% pînă la $pH = 10$. Din soluție se separă substanțe de culoare gri-albastră, care se filtrează imediat și se spală cu apă, alcool etilic, eter etilic. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele analizei elementare a combinațiilor complexe obținute. Cuprul, zincul și bromul au fost dozate gravimetric sub formă de CuSCN, $ZnNH_4PO_4$, AgBr [1].

Determinarea hidrazinei s-a efectuat prin titrare cu o soluție de 0,025M iodat de potasiu [2]

*Spectrele în IR* au fost înregistrate cu un spectrofotometru Zeiss U. R. 20, în domeniul 400—3600 $cm^{-1}$, folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu. S-au folosit prismele KBr (400—700 $cm^{-1}$), NaCl (700—1800 $cm^{-1}$) și LiF (1800—3600 $cm^{-1}$). Numerele de undă sînt raportate cu o precizie de $\pm 5$ $cm^{-1}$.

## Rezultate și discuții

Combinațiile de tipul $Cu_nZn_m(N_2H_4)_{2(n+m)}Br_{2(n+m)}$ sînt greu solubile în solvenți organici obișnuiți, asemenea majorității combinațiilor complexe homonucleare care conțin hidrazina ca ligand în punte. Solubilitatea mică în apă și solvenți organici poate fi considerată ca un indiciu al structurii de polimer pentru combinațiile respective.

Pentru caracterizarea mai completă a combinațiilor obținute, pe lîngă analiza chimică elementară (prezentată în tabelul 1) au fost înregistrate spectrele lor în IR.

În cele ce urmează va fi examinat în detaliu spectrul în IR al combinației $CuZn(N_2H_4)_4Br_4$ (tabelul 2), analiza căruia constituie unul dintre obiectivele

**Tabelul 1**

REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE

| Combinația complexă | Cu, % | | Zn, % | | $N_2H_4$, % | | Br, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | calc. | găsit | calc. | găsit | calc | găsit | calc. | găsit |
| $Cu_4Zn\ L^*_{10}\ Br_{10}$ | 17,66 | 17,54 | 4,54 | 4,62 | 22,24 | 22,29 | 55,54 | 55,47 |
| $Cu_3Zn\ L_8\ Br_8$ | 16,55 | 16,48 | 5,67 | 5,69 | 22,23 | 22,30 | 55,52 | 55,47 |
| $Cu_2Zn\ L_6\ Br_6$ | 14,70 | 14,79 | 7,56 | 7,50 | 22,22 | 22,33 | 55,49 | 55,41 |
| $Cu\ Zn\ L_4\ Br_4$ | 11,02 | 11,15 | 11,33 | 11,22 | 22,20 | 22,28 | 55,43 | 55,49 |
| $Cu\ Zn_2\ L_6\ Br_6$ | 7,33 | 7,25 | 15,10 | 15,09 | 22,17 | 22,21 | 55,38 | 55,48 |
| $Cu\ Zn_3L_8\ Br_8$ | 5,50 | 5,42 | 16,98 | 16,87 | 22,16 | 22,24 | 55,35 | 55,43 |
| $Cu\ Zn_4\ L_{10}\ Br_{10}$ | 4,39 | 4,33 | 18,10 | 18,16 | 22,15 | 22,19 | 55,33 | 55,25 |

* hidrazină

**Tabelul 2**

MAXIMELE BENZILOR DE ABSORBȚIE DIN SPECTRUL I.R.* AL COMBINAȚIILOR COMPLEXE

| Cu Zn $(N_2H_4)_4Br_4$ $\nu$ max ($cm^{-1}$) | Atribuiri | Cu Zn $(N_2H_4)_4Cl_4$ $\nu$max ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|
| 3250 i | $\nu_{(N-H)}$ | 3292 i |
| 3212 i, b, as. | | 3235 i, b.as |
| 3120 um | | 3130 um |
| 1605 i | $\delta_{(H-N-H)}$ | 1615 i |
| 1585 m | $\delta_{(HNH)}$ | 1578 i |
| 1335 s | $\delta_{(HNH)}$ | 1348 s |
| 1320 m | | 1321 m |
| 1225 um | $\delta_{(HNH)_w}$ | 1231 m |
| 1190 i, b, as. | $\delta_{(HNH)_t}$ | 1200 i |
| | | 1178 i |
| 980 m | $\nu_{(N-N)}$ | 980 m |
| 670 m | $\gamma_{(NH_2)asim.}$ | 685 um |
| | | 665 i |
| 650 m | | 632 m |
| 580—615 m | $\gamma_{(NH_2)sim}$ | 585 i |
| 400—445 m,b,l. | interacție cu rețeaua | 448 m |
| | $\nu_{(M-N)}$ | 400 m |

*Legenda*: * poziția maximelor exprimată în $cm^{-1}$: $i$ = intensitate mare $A < 75\%$; $m$ = intensitate medie $50\% < A < 70\%$; $s$ = intensitate slabă $A < 40\%$; $u$ = umăr; b.as. = bandă asimetrică; b.l. = bandă largă.

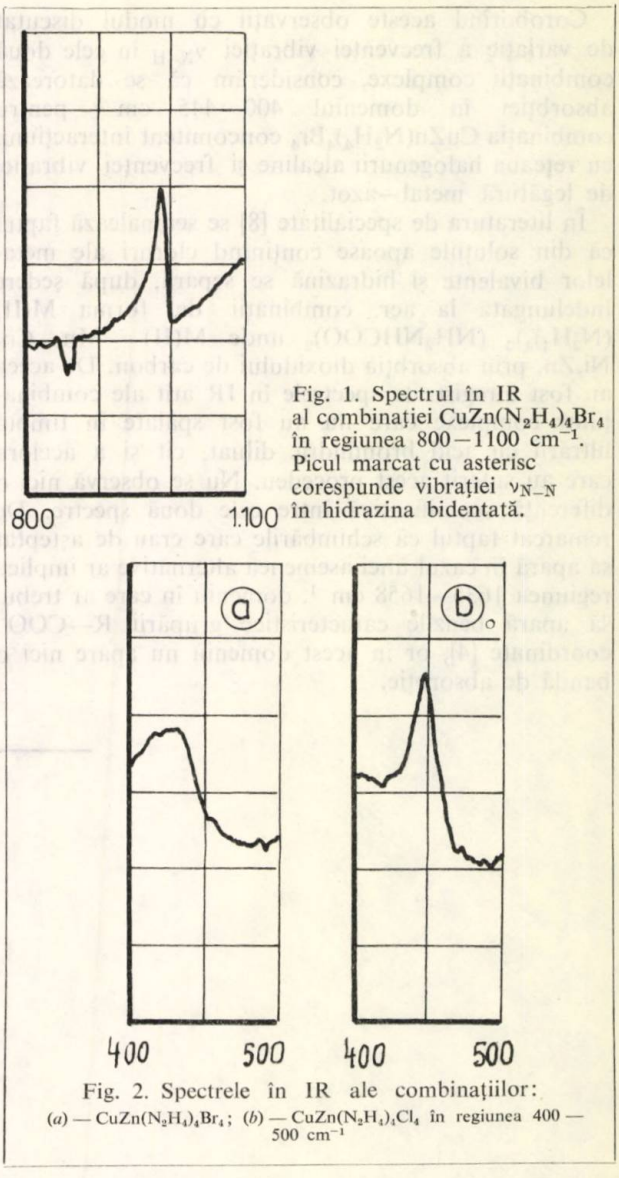



Fig. 1. Spectrul în IR al combinației $CuZn(N_2H_4)_4Br_4$ în regiunea 800—1100 $cm^{-1}$. Picul marcat cu asterisc corespunde vibrației $\nu_{N-N}$ în hidrazina bidentată.

Fig. 2. Spectrele în IR ale combinațiilor: (*a*) — $CuZn(N_2H_4)_4Br_4$; (*b*) — $CuZn(N_2H_4)_4Cl_4$ în regiunea 400 — 500 $cm^{-1}$

acestei lucrări (spectrele în IR ale celorlalte combinații $Cu_nZn_m(N_2H_4)_{2(n+m)}Br_{2(n+m)}$ fiind foarte asemănătoare cu acesta).

Pentru stabilirea pe această cale a modului de legare a hidrazinei în combinația complexă menționată s-au folosit datele din literatura de specialitate [3, 4] ca și rezultatele obținute din spectrul în IR al combinației complexe $CuZn(N_2H_4)_4Cl_4$ [5] în scopul stabilirii influenței anionului asupra tăriei legăturii metal-hidrazină.

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 2 se constată în primul rînd că vibrația de valență $\nu_{N-N}$ apare la 980 $cm^{-1}$ specific funcției de ligand bidentat al hidrazinei în aceste combinații [3], fapt care reiese cu claritate din figura 1.

În ceea ce privește celelalte date prezentate în tabelul 2 s-ar putea remarca, în primul rînd, benzile largi, de intensitate medie care apar la 430 $cm^{-1}$, respectiv 448 $cm^{-1}$, în cele două combinații complexe polinucleare considerate, care se datorează probabil interacțiunii cu schimb de anion în pastila de halogenură alcalină, fapt remarcat și de alți autori [6].

De asemenea, poziția maximului benzilor de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență $\nu_{N-H}$ este sensibilă la variația tăriei legăturii metal-azot. Conform datelor din literatura de specialitate, [7], scăderea frecvenței acestei vibrații corespunde creșterii tăriei legăturii metal — azot. Din datele prezentate în tabelul 2 se observă că pentru combinația $CuZn(N_2H_4)_4Br_4$, benzile de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență $\nu_{N-H}$ apar, în mod sistematic la frecvențe mai joase decît cele corespunzătoare combinației $CuZn(N_2H_4)_4Cl_4$. Acest lucru indică o tărie mai mare a legăturii metal — azot în combinația $CuZn(N_2H_4)_4Br_4$ decît în combinația $CuZn(N_2H_4)_4Cl_4$.

Din examinarea spectrelor în regiunea 400—500 $cm^{-1}$ pentru combinația $CuZn(N_2H_4)_4Br_4$ (fig. 2a) și $CuZn(N_2H_4)_4Cl_4$ (fig. 2b) reiese caracterul larg al benzii, situate între 400—445 $cm^{-1}$ (cu maximum la 430 $cm^{-1}$) pentru prima combinație complexă, în comparație cu modul în care apare spectrul aparținînd celei de a doua combinații pentru care se observă două benzi separate, cu maxime la 400 $cm^{-1}$, respectiv 448 $cm^{-1}$.

Coroborînd aceste observaţii cu modul discutat de variaţie a frecvenţei vibraţiei $\nu_{N-H}$ în cele două combinaţii complexe, considerăm că se datorează absorbţiei în domeniul 400—445 $cm^{-1}$ pentru combinaţia $CuZn(N_2H_4)_4Br_4$ concomitent interacţiunii cu reţeaua halogenurii alcaline şi frecvenţei vibraţiei de legătură metal—azot.

În literatura de specialitate [8] se semnalează faptul că din soluţiile apoase conţinînd cloruri ale metalelor bivalente şi hidrazină se separă, după şedere îndelungată la aer, combinaţii de forma $M(II)(N_2H_4)_2(NH_2NHCOO)_2$ unde M(II) = Mn, Co, Ni,Zn, prin absorbţia dioxidului de carbon. De aceea au fost înregistrate spectrele în IR atît ale combinaţiilor complexe care nu au fost spălate în timpul filtrării cu acid bromhidric diluat, cît şi a acelora care au suferit acest procedeu. Nu se observă nici o diferenţă semnificativă între cele două spectre. De remarcat faptul că schimbările care erau de aşteptat să apară în cazul unei asemenea alternative ar implica regiunea 1635—1658 $cm^{-1}$, domeniu în care ar trebui să apară benzile caracteristice grupării $R—COO^-$ coordinate [4], or în acest domeniu nu apare nici o bandă de absorbţie.

În concluzie, pe baza spectrelor în IR ale combinaţiilor studiate se consideră că hidrazina funcţionează exclusiv ca ligand bidentat. Argumentul acestei atribuiri rezidă în faptul că în spectrul în IR al combinaţiilor studiate nu apar vibraţii corespunzătoare modului de vibraţie $\nu_{N-N}$, situate mai jos de 970 $cm^{-1}$ (în deplin acord cu datele din literatură).

Aceste fapte ar fi în consens cu unele informaţii privind spectrele electronice şi unele date magnetice asupra acestor combinaţii astfel că se poate presupune un aranjament octaedric în jurul atomilor metalici.

**Bibliografie**


1. MACAROVICI, C., Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetria, Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.
2. VOGEL, A., A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, Ed. Longmans Green, London, 1958.
3. SACCONI, L., SABATINI, A., J. inorg. Nucl. Chem., 39, 1977, p. 65.
4. NAKAMOTO, K. Inorganic Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Willey J. & Sons, New York, London, 1963.
5. BREZEANU, M., MANDRAVEL, C., GUŢUL M., TOMESCU, C., Buletinul institutului politehnic, Bucureşti, XL, 1978, p. 31.
6. MELLOCHE, V. M., KALABUS, G. E., J. Inorg., Nucl. Chem., 6, 1958, p. 104.
7. * * * Modern Coordination Chemistry, Principles and Methods. Ed. Lewis, J., Wilkins, R., Interscience Publishers, New York, 1960.
8. BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G., MANNOTI, A., Nature, 211, 1966, p. 1174.


# brevet

## PROCEDEU DE OBŢINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU DIN DOLOMITĂ

**BREVET R.S.R. nr. 63456**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a oxidului de magneziu din dolomită şi stabileşte condiţiile de obţinere a oxidului de magneziu din dolomită şi clorură de magneziu, într-un flux tehnologic integrat.

Procedeul constă în obţinerea oxidului de magneziu prin calcinarea amestecului fin divizat de clorură de magneziu şi dolomită la o temperatură de circa. 600°C cu un exces de 1—5% clorură de magneziu, faţă de raportul stoichiometric. Clorura de calciu se separă prin dizolvare în apă, iar oxidul de magneziu filtrat şi spălat se usucă şi se calcinează.

Pentru recuperarea clorurii de calciu din soluţii, acestea, în amestec cu lapte de dolomită, se carbonatează cu $CO_2$. Clorura de magneziu rezultată se recirculă.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— materia primă de bază este dolomita brută;

— clorura de magneziu se regenerează în sistem închis, prin reciclarea soluţiilor reziduale de clorură de calciu;

— din fluxul tehnologic integrat nu rezultă ape reziduale poluante.


Dosar nr.: 77 602 Int. Cl.: C 01 F 5/06
Data înregistrării: 11.02.1974 Titular:
Data publicării: 15.03.1978 Combinatul de produse sodice, Ocna-Mureş


* * *

AUGUSTIN POP
MARIA STANCA

# Studiul chemosorbției oxigenului pe catalizator de pentoxid de vanadiu

D.C. 66.094.37:66.097.3

**The study presents the oxygen chemisorption on a commercial vanadium pentoxide catalyser, obtained by the chromatographic technique, with puls and elution. The adsorption isotherms in the temperature range of 460—570°C and the respective isobars and isosters are obtained along with the desorption kinetic isotherms. The desorption activation energy of 36 kcal/mol is calculated.**

În ultimii ani, studiul cromatografic al sistemelor catalitice gaz — solid se utilizează des [1—4], întrucît, pe de o parte determinările efectuate prin metoda cromatografică sînt mai simple și mai rapide decît cele executate cu ajutorul metodelor conduse în reactor continuu în stare staționară, rezultatele măsurătorilor fiind însă comparabile ca precizie [5], și, pe de altă parte, tehnica cromatografică permite studiul sistemului în condiții apropiate de cele în care au loc procesele industriale.

Această lucrare urmărește studiul proceselor de adsorbție și de desorbție în sistemul oxigen—pentoxid de vanadiu suportat pe silice prin tehnica cromatografică. Un curent de argon purificat este trecut continuu peste proba de catalizator la temperatura de lucru, și apoi printr-un detector de conductibilitate termică. Curentul de argon desoarbe oxigenul și purifică suprafața catalizatorului. Peste suprafața purificată se introduce un puls de oxigen. Prin trecerea peste catalizator, o parte din oxigen este adsorbită pe suprafața catalizatorului. Volumul de oxigen care rămîne în curentul de argon este măsurat cu un detector de conductibilitate termică. Diferența între volumul injectat și cel înregistrat de detector se datorește adsorbției pe catalizator [6]. Se lasă apoi să se desoarbă oxigenul de pe suprafața catalizatorului durate de timp determinate. După fiecare durată de desorbție, se resaturează proba, prin introducerea aceluiași puls de oxigen. Cantitățile de oxigen reținute de probă măsoară cantitățile desorbite în intervalele de timp respective.

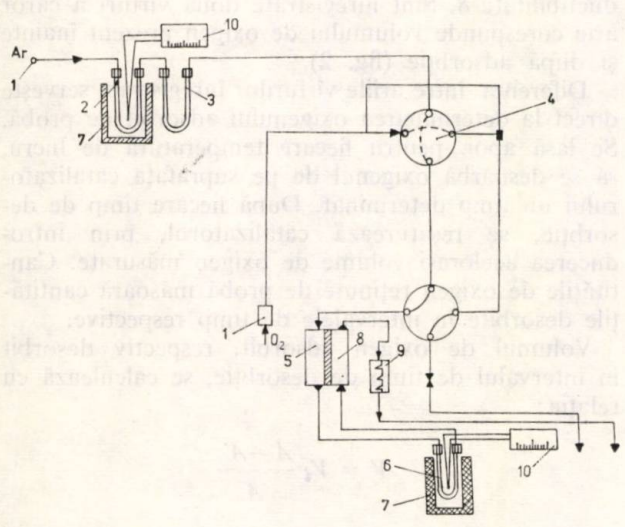



Fig. 1. Aparat pentru studiul chemosorbției gazelor pe solide:
*1* — sursa de gaze; *2* — coloană cu cupru; *3* — coloană cu sită moleculară; *4* — ventil cu patru căi; *5* — ramura de referință a detectorului; *6* — coloana reactor; *7* — cuptoare; *8* — ramura de comparație a detectorului; *9* — înregistrator; *10* — termocupluri

În procesele catalitice reale, de obicei, adsorbția și desorbția au loc la aceeași temparatură. Din acest motiv, adsorbția și desorbția oxigenului de pe catalizatorul industrial de pentoxid de vanadiu s-au studiat în intervalul de temperatură în care are loc oxidarea bioxidului de sulf. După cum este cunoscut, temperatura de aprindere a catalizatorului de pentoxid de vanadiu la oxidarea bioxidului de sulf este cuprinsă în intervalul 400—440°C. În afară de aceasta, în intervalul de temperatură 420—460°C se observă o activitate catalitică redusă, legată de trecerea polivanadaților și sulfovanadaților metalelor alcaline, mai activi din punct de vedere catalitic, în sulfat de vanadil, mai puțin activ. La temperaturi de peste 590°C începe descompunerea complexului catalitic cu degajare de bioxid de sulf. Din aceste motive, studiul cromatografic al proprietăților adsorbtive ale catalizatorului de pentoxid de vanadiu suportat pe silice a fost efectuat în intervalul de temperatură 460—575°C.

## Partea experimentală

### 1. *Aparatura*

O diagramă schematică a aparaturii de adsorbție în flux utilizată este prezentată în figura 1. Gazul purtător folosit a fost argonul, care înainte de a ajunge peste proba de catalizator a fost trecut printr-un sistem de purificare și uscare. Astfel, urmele de oxigen

conținute în argon s-au reținut pe cupru metalic la temperatura de 250°C, iar umiditatea a fost reținută într-o coloană de zeolit de tip 5 A activat. Oxigenul s-a introdus cu ajutorul unor pipete calibrate de diferite dimensiuni. Sistemul de înregistrare a fost prevăzut cu un inversor de polaritate, care permite înregistrarea trecerii gazului prin cele două celule ale detectorului. Debitul gazului purtător a fost determinat cu un flowmetru. S-a lucrat cu un debit al gazului purtător de 16 ml/min.

2. *Pregătirea probei și mersul determinărilor*

Determinările au fost efectuate pe un catalizator industrial de pentoxid de vanadiu pe silice, utilizat la fabricarea acidului sulfuric. Proba de catalizator, cu o granulație cuprinsă între 0,5 și 0,8 mm, a fost calcinată în aer la 450°C timp de 4 ore. Apoi s-a cîntărit în pipeta-reactor o cantitate de catalizator cuprinsă între 2 și 4 g și s-a supus desorbției oxigenului la temperatura de lucru, în curent de argon, timp de 24 ore. Proba astfel pregătită a fost supusă adsorbției. Pentru aceasta un volum de oxigen, mai mare decît cel care poate fi adsorbit, pe probă a fost injectat în curentul de argon. Oxigenul injectat a trecut întîi prin ramura de referință a celulei de conductibilitate *5*, apoi peste stratul de catalizator și, în final, prin ramura de măsură a celulei de conductibilitate *8*. Sînt înregistrate două vîrfuri a căror arie corespunde volumului de oxigen prezent înainte și după adsorbție (fig. 2).

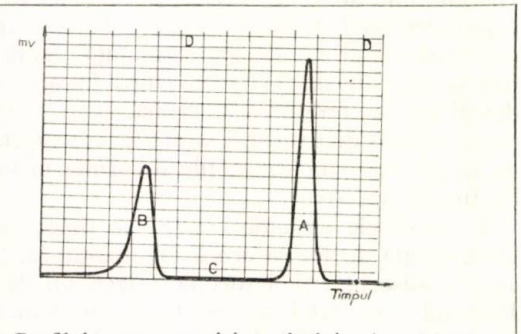



Fig. 2. Profilul concentrației pulsului de oxigen: *A* — picul înainte de adsorbție; *B* — picul după adsorbție; *C* — schimbarea polarității.

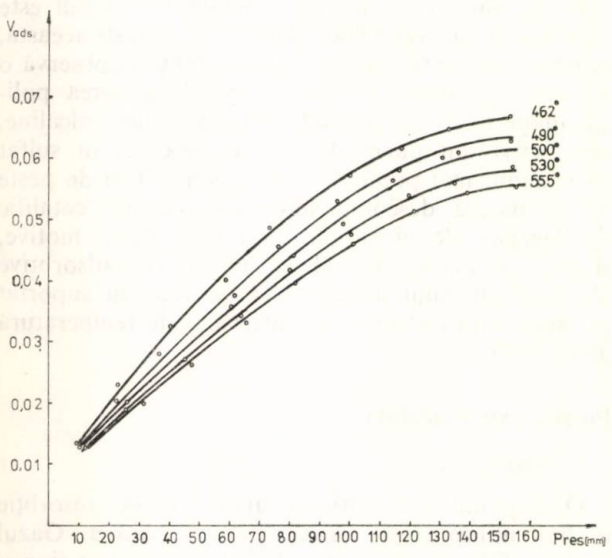



Fig. 3. Izotermele de adsorbție a oxigenului pe pentoxid de vanadiu.

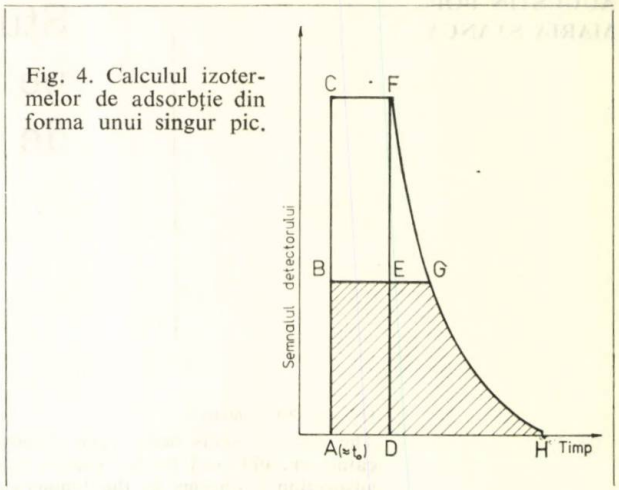



Fig. 4. Calculul izotermelor de adsorbție din forma unui singur pic.

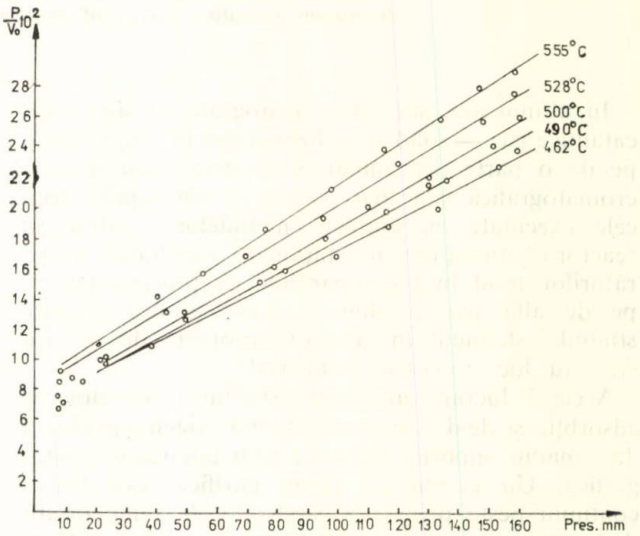



Fig. 5 Izotermele de adsorbție liniarizate.

Diferența între ariile vîrfurilor înregistrate servește direct la determinarea oxigenului adsorbit de probă. Se lasă apoi, pentru fiecare temperatură de lucru, să se desoarbă oxigenul de pe suprafața catalizatorului un timp determinat. După fiecare timp de desorbție, se resaturează catalizatorul, prin introducerea acelorași volume de oxigen măsurate. Cantitățile de oxigen reținute de probă măsoară cantitățile desorbite în intervalele de timp respective.

Volumul de oxigen adsorbit, respectiv desorbit în intervalul de timp de desorbție, se calculează cu relația:

$$V = V_i \frac{A—A'}{A}$$

unde:

$V_i$ este volumul de oxigen injectat;

$V$ — volumul de oxigen adsorbit;

$A$ — aria vîrfului cromatografic înainte de adsorbție;

$A'$ — aria vîrfului cromatografic după adsorbție.

## Rezultate și discuții

1. Izotermele de adsorbție pentru sistemul catalitic studiat, obținute prin tehnica de eluție, sînt prezentate în figura 3. Calculul izotermelor de adsorbție din forma unui singur pic de eluție s-a făcut utilizînd procedeul propus de C r e m e r și H u b e r [6], potrivit diagramei din figura 4. După cum se poate observa, izotermele sînt de tip Langmuir, lucru stabilit și prin metode statice. În figura 5 sînt prezentate izotermele sub o formă liniarizată. La presiune joasă, se observă o abatere de la izoterma de tip Langmuir, datorită neomogenității suprafeței. Din aceste izoterme s-a calculat valoarea volumului monomolecular. Acest volum variază cu temperatura după diagrama din figura 6.

Variația valorilor volumului monomolecular dă relații asupra tăriei legăturii de adsorbție, care scade odată cu creșterea temperaturii.

2. Cu ajutorul izotermelor de adsorbție s-au trasat izobarele de adsorbție prezentate în figura 7. Panta izobarelor se schimbă la temperatura de 500°C, fapt care ar sugera că la această temperatură se schimbă forma de chemosorbție a oxigenului pe suprafața catalizatorului [8].

3. Căldurile izosterice de desorbție a oxigenului de pe suprafața catalizatorului s-au calculat utilizînd izosterele din figura 8, care, au, de asemenea, o modificare a pantei la aceeași temperatură ca și izobarele. Calculînd din ecuația Langmuir valoarea constantei $b$ și ținînd seama de faptul că:

$$b = b_0 e^{-Q/RT} p$$

prin logaritmare se obține:

$$\log P = -\frac{Q}{RT \cdot 2{,}303} + \log \theta$$

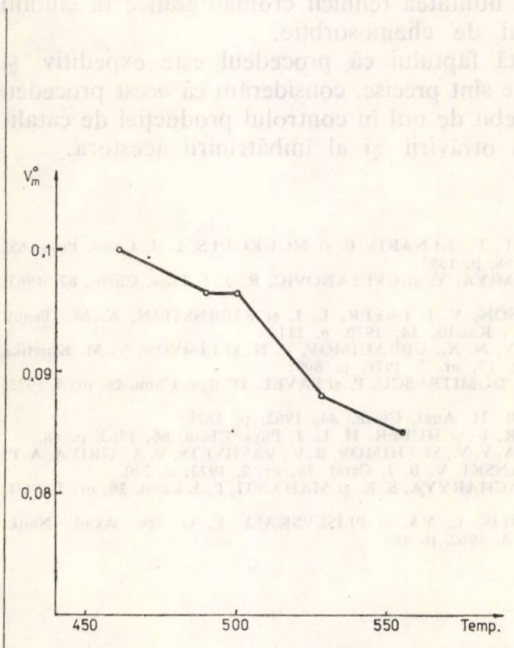



Fig. 6. Variația volumului monomolecular cu temperatura de adsorbție.

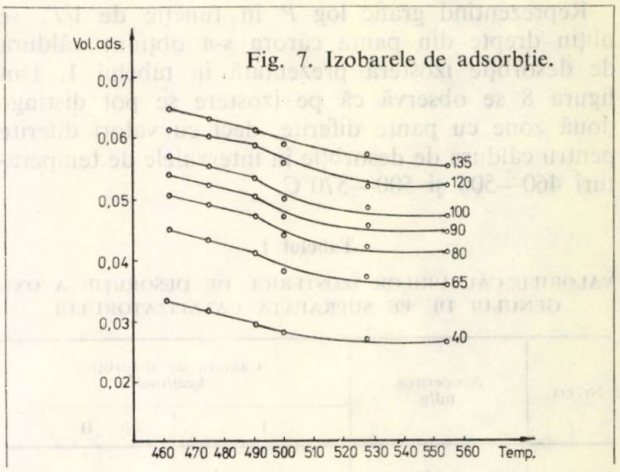



Fig. 7. Izobarele de adsorbție.

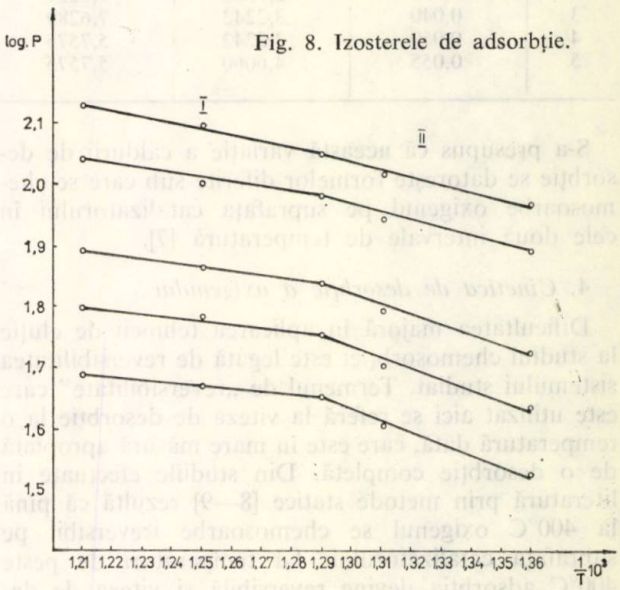



Fig. 8. Izosterele de adsorbție.

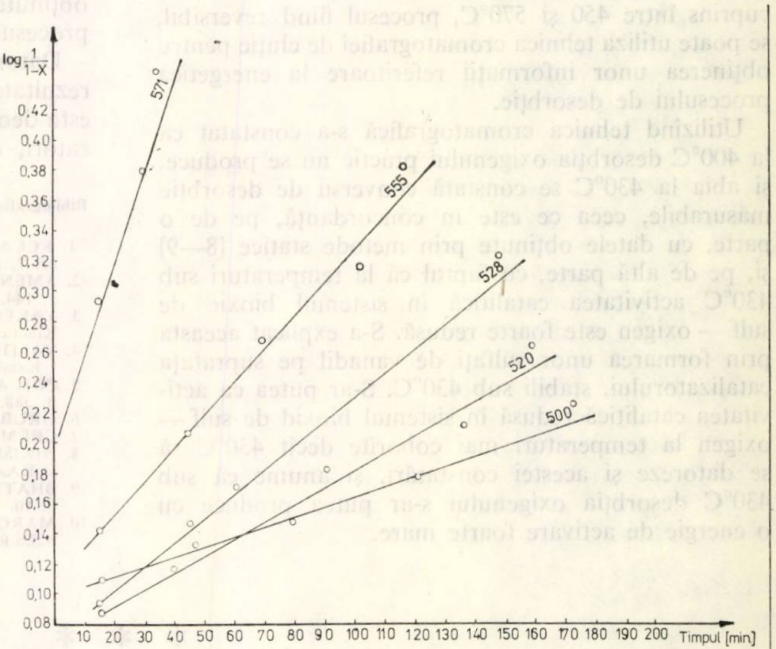



Fig. 9. Diagramele cinetice.

Reprezentînd grafic log $P$ în funcţie de $1/T$, se obţin drepte din panta cărora s-a obţinut căldura de desorbţie izosteră prezentată în tabelul 1. Din figura 8 se observă că pe izostere se pot distinge două zone cu pante diferite, deci cu valori diferite pentru căldura de desorbţie în intervalele de temperaturi 460—500 şi 500—570°C.

**Tabelul 1**

VALORILE CĂLDURILOR IZOSTERICE DE DESORBŢIE A OXIGENULUI DE PE SUPRAFAŢA CATALIZATORULUI

| Nr. crt. | Acoperirea, ml/g | Căldura de desorbţie, kcal/mol | |
|---|---|---|---|
| | | I | II |
| 1 | 0,030 | 2,2108 | 7,6289 |
| 2 | 0,035 | 2,7635 | 7,6289 |
| 3 | 0,040 | 3,2242 | 7,6289 |
| 4 | 0,050 | 3,2242 | 5,7575 |
| 5 | 0,055 | 4,6060 | 5,7575 |

S-a presupus că această variaţie a căldurii de desorbţie se datoreşte formelor diferite sub care se chemosoarbe oxigenul pe suprafaţa catalizatorului în cele două intervale de temperatură [7].

4. *Cinetica de desorbţie a oxigenului*

Dificultatea majoră în aplicarea tehnicii de eluţie la studiul chemosorbţiei este legată de reversibilitatea sistemului studiat. Termenul de „reversibilitate" care este utilizat aici se referă la viteza de desorbţie la o temperatură dată, care este în mare măsură apropiată de o desorbţie completă. Din studiile efectuate în literatură prin metode statice [8—9] rezultă că pînă la 400°C oxigenul se chemosoarbe ireversibil pe suprafaţa catalizatorului. La temperaturi de peste 400°C adsorbţia devine reversibilă şi viteza de desorbţie creşte cu temperatura. Deci, în intervalul cuprins între 450 şi 570°C, procesul fiind reversibil, se poate utiliza tehnica cromatografiei de eluţie pentru obţinerea unor informaţii referitoare la energetica procesului de desorbţie.

Utilizînd tehnica cromatografică s-a constatat că la 400°C desorbţia oxigenului practic nu se produce, şi abia la 430°C se constată conversii de desorbţie măsurabile, ceea ce este în concordanţă, pe de o parte, cu datele obţinute prin metode statice [8—9] şi, pe de altă parte, cu faptul că la temperaturi sub 430°C activitatea catalitică în sistemul bioxid de sulf — oxigen este foarte redusă. S-a explicat aceasta prin formarea unor sulfaţi de vanadil pe suprafaţa catalizatorului, stabili sub 430°C. S-ar putea ca activitatea catalitică redusă în sistemul bioxid de sulf — oxigen la temperaturi mai coborîte decît 430°C să se datoreze şi acestei constatări, şi anume că sub 430°C desorbţia oxigenului s-ar putea produce cu o energie de activare foarte mare.

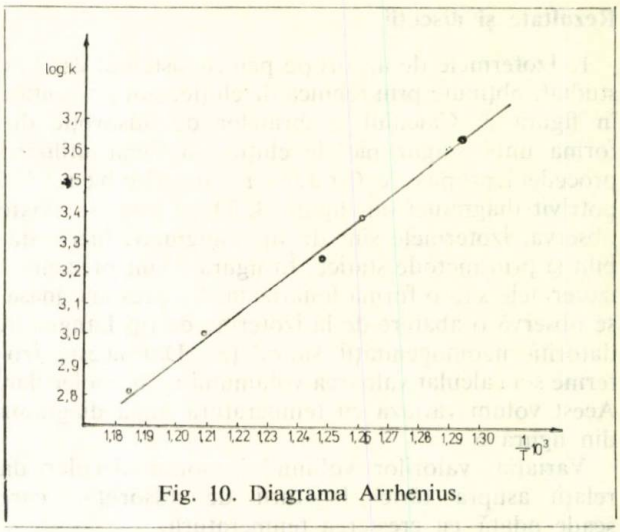



Fig. 10. Diagrama Arrhenius.

Studiul cineticii de desorbţie a oxigenului a fost efectuat la 500, 520, 528, 555, 571°C şi la timpi de desorbţie diferiţi. Procesul de desorbţie a fost tratat ca o reacţie de ordinul unu, conversia de desorbţie calculîndu-se ca raport între cantitatea de oxigen desorbită la timpul „$t$" şi cantitatea de oxigen desorbită la timpul $t = 24$ ore. Diagramele obţinute sînt prezentate în figura 9 a căror liniaritate este asigurată chiar la conversii ridicate. Din panta acestor drepte s-au calculat constantele aparente de viteză cu ajutorul cărora, utilizînd o diagramă de tip Arrhenius log $k = f(1/T)$ (fig. 10), s-a calculat energia de activare a procesului de desorbţie. Pentru energia de activare s-a găsit valoarea de 36 kcal/mol, care este în bună concordanţă cu alte determinări din literatura de specialitate [4].

## Concluzii

Rezultatele obţinute arată, pe lîngă datele noi obţinute, utilitatea tehnicii cromatografice în studiul procesului de chemosorbţie.

Datorită faptului că procedeul este expeditiv şi rezultatele sînt precise, considerăm că acest procedeu este deosebit de util în controlul producţiei de catalizatori, al otrăvirii şi al îmbătrînirii acestora.

**Bibliografie**


1. RCCA, F. F., RENARD, P. şi MOURGUES, L. J. Chim. Phys. **65**, nr. 7, 1968, p. 1393.
2. AMENOMIYA, Y. şi CVETANOVIC, R. J. J. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 144.
3. YAKERSON, V. I. LAFER, L. I. şi RUBINSTEIN, A. M. Probl. Kinetica i Kataliz. **14**, 1970, p. 111.
4. VALITOV, N. X., UBRAHIMOV, F. N. şi LÎSIVOV, V. M. Kinetika i Kataliz, **17**, nr. 3, 1976, p. 809.
5. POP, A., DUMITRESCU, P. şi PAVEL, D. Rev. Chim. **26**, nr. 4, 1975, p. 388.
6. GRUBER, H. Anal. Chem. **34**, 1962, p. 1828.
7. CREMER, E. şi HUBER, H. L. J. Phys. Chem. **66**, 1962, p. 48.
8. NIKISHA, V. V., SHEHIMOV, B. V., VASHVETS, V. A., GRIVA, A. P. şi KAZANSKI, V. B. J. Catal. **28**, nr. 2, 1973, p. 230.
9. BHATTACHARYYA, S. K. şi MAHANTI, P. J. Catal. **20**, nr. 1, 1971, p. 10.
10. MARGOLIS, L. YA. şi PLÎŞEVSKAIA, E. G. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. 3, 1962, p. 415.


* * *

ION UDREA
ELENA NICULESCU

# Conversia monoxidului de carbon cu vapori de apă.

## Cinetica reacției pe catalizator de $Cu—ZnO—Al_2O_3$.

D.C. 546.262−31 : 66.094.37

**The aim of the present study was to establish the kinetics of CO conversion with steam on a $Cu—ZnO—Al_2O_3$ catalyst. Temkin's equation was applied with good results in the temperature range of 120−150°C. Thus, the posibility of extending this equation, to a $Cu—ZnO—Al_2O_3$ catalyst was demonstrated. The oxidation-reduction state of the surface during the reaction is discussed.**

În continuarea cercetărilor referitoare la stabilirea ecuațiilor cinetice de proces funcție de natura chimică a catalizatorului, s-a studiat aplicarea ecuației lui Temkin pe catalizatori de compoziție chimică diferită. Astfel, într-o lucrare anterioară [1] s-a confirmat valabilitatea mecanismului și cineticii Temkin pe un catalizator de conversie a monoxidului de carbon la temperatură înaltă de tip $Fe_2O_3—Cr_2O_3$, pentru concentrații mari (pînă la 100%) de monoxid de carbon în gazul de alimentare.

Pornind de la mecanismul în două etape [2] fără a considera însă o anume etapă ca determinantă de viteză:

$$S + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} + S[O]_{ads} \qquad (I)$$

$$S[O]_{ads} + CO \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CO_2 + S \qquad (II)$$

în care S reprezintă centrii activi ai catalizatorului iar $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$, constantele de viteză ale proceselor elementare, s-a ajuns la o ecuație cinetică în care viteza de reacție are forma:

$$r = \frac{k p_{H_2} p_{CO_2}}{A p_{H_2O} + p_{CO_2}} \qquad (1)$$

unde:

$r$ este viteza de reacție, $p_i$ — presiunea parțială a componentei $i$ (i = $CO, CO_2, H_2O, H_2$), $A$ — constantă care reflectă nivelul redox al suprafeței $\left(A = \frac{k_1}{k_{-2}}\right)$.

Ecuația (1) poate fi transpusă într-o formă liniară a dependenței $p_{CO}/r = f(p_{CO_2}/p_{H_2O})$:

$$\frac{p_{CO}}{r} = \frac{A}{k} + \frac{1}{k} \frac{p_{CO_2}}{p_{H_2O}} \qquad (2)$$

Scopul acestei lucrări este de a stabili dacă ecuația (2) poate fi aplicată și în cazul unui catalizator de conversie la temperatură joasă a monoxidului de carbon de tip $Cu—ZnO—Al_2O_3$.

### Partea experimentală

Catalizatorul s-a obținut prin impregnarea cu azotat de cupru a unui suport de $ZnO—Al_2O_3$, preparat prin reacția mecanotopochimică dintre azotații de zinc și aluminiu cu carbonat de amoniu [3, 4].

După uscare la 120°C, proba a fost calcinată la 280°C timp de două ore.

Înainte de reacție, catalizatorul a fost redus timp de 12 ore într-un amestec de hidrogen și azot, crescînd progresiv concentrația de hidrogen și temperatura pînă la 220°C.

Testele de activitate au fost efectuate într-o instalație de laborator în regim dinamic pe 5 $cm^3$ de catalizator, variind presiunea parțială a monoxidului de carbon.

Reacțiile s-au desfășurat în domeniul de temperatură 120—220°C, viteza volumară de 4500 $h^{-1}$ și raportul $H_2O$/gaz = 0,7/1.

Monoxidul de carbon a fost diluat cu azot, compoziția amestecului gazos la intrarea și ieșirea din reactor fiind analizată cromatografic.

Conversia ($\alpha$) și viteza de reacție ($r$) s-au determinat din relațiile descrise anterior [1].

### Rezultate și discuții

Activitatea catalizatorului de $Cu—ZnO—Al_2O_3$, exprimată prin curbe de variație a conversiei în funcție de temperatură și de concentrația monoxidului de carbon în gazul de alimentare este redată în figura 1.

După cum se observă din curbele prezentate, catalizatorul este deosebit de activ la temperaturi peste 180°C chiar și în cazul unor concentrații mari de monoxid de carbon.

Din acest motiv, pentru analiza cinetică s-au utilizat rezultatele obținute la temperaturi situate între 120—150°C pentru care, indiferent de concentrația monoxidului de carbon în gazul de alimentare, conversiile sînt mici.

Datele prelucrate după ecuația (2) reflectă o dependență liniară de tipul $p_{CO}/r = f(p_{CO}\, p_{H_2O})$ — figurile 2 a, b, c, d.

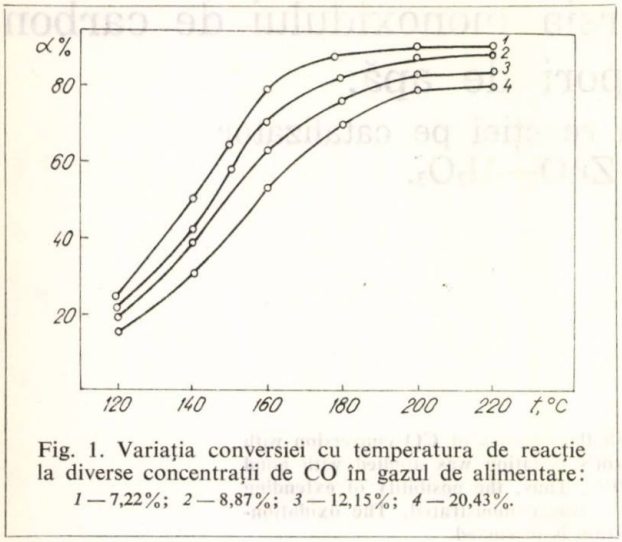



Fig. 1. Variația conversiei cu temperatura de reacție la diverse concentrații de CO în gazul de alimentare: *1* — 7,22%; *2* — 8,87%; *3* — 12,15%; *4* — 20,43%.

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate, din pantele dreptelor s-au calculat constantele $A$ pentru diverse temperaturi:

| $t$°C | 120 | 130 | 140 | 150 |
|---|---|---|---|---|
| A | 0,0130 | 0,0159 | 0,0186 | 0,0255 |

Introducînd pe $A$ în ecuația (1) se obține $k$ ale cărei valori păstrează o constanță satisfăcătoare (tabelul 1). Reprezentarea lor în coordonate Arrhennius a condus la o energie de activare de 15,55 kcal/mol, foarte apropiată de cea calculată pe baza valorilor lui $k$ determinate după o ecuație generală a cineticii de ordinul unu.

**Tabelul 1**

CINETICA CONVERSIEI CO CU VAPORI DE APĂ PE CATALIZATOR DE Cu—ZnO—$Al_2O_3$

| t,C | $p_{CO}$ | $p_{H_2O}$ | $p_{CO_2}$ | α | $\frac{r}{s^{-1}}$ | $\frac{k}{at^{-1}s^{-1}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 120 | 0,0320 | 0,4013 | 0,0105 | 0,2470 | 0,0802 | 0,0982 |
| | 0,0412 | 0,4008 | 0,0110 | 0,2100 | 0,0840 | 0,0825 |
| | 0,0586 | 0,3989 | 0,0129 | 0,1810 | 0,0985 | 0,0761 |
| | 0,1028 | 0,3944 | 0,0174 | 0,1450 | 0,1329 | 0,0739 |
| 130 | 0,0271 | 0,3964 | 0,0154 | 0,3630 | 0,1176 | 0,2376 |
| | 0,0360 | 0,3956 | 0,0162 | 0,3100 | 0,1237 | 0,1954 |
| | 0,0518 | 0,3921 | 0,0197 | 0,2760 | 0,1504 | 0,1920 |
| | 0,0947 | 0,3863 | 0,0255 | 0,2120 | 0,1947 | 0,1683 |
| 140 | 0,0212 | 0,3905 | 0,0213 | 0,5020 | 0,1627 | 0,5613 |
| | 0,0304 | 0,3900 | 0,0218 | 0,4180 | 0,1665 | 0,4079 |
| | 0,0440 | 0,3843 | 0,0275 | 0,3840 | 0,2100 | 0,4305 |
| | 0,0839 | 0,3755 | 0,0363 | 0,3020 | 0,2772 | 0,3809 |
| 150 | 0,0182 | 0,3875 | 0,0243 | 0,5720 | 0,1856 | 0,8998 |
| | 0,0266 | 0,3862 | 0,0256 | 0,4910 | 0,1955 | 0,6748 |
| | 0,0401 | 0,3804 | 0,0314 | 0,4390 | 0,2398 | 0,6463 |
| | 0,0781 | 0,3697 | 0,0421 | 0,3500 | 0,3215 | 0,5732 |

În același timp, din variația lui $A$, respectiv a nivelului redox a suprafeței, cu temperatura, în coordonate Arrhennius, a rezultat o energie de activare $E_A$ = 5,72 kcal/mol, care reprezintă diferența dintre

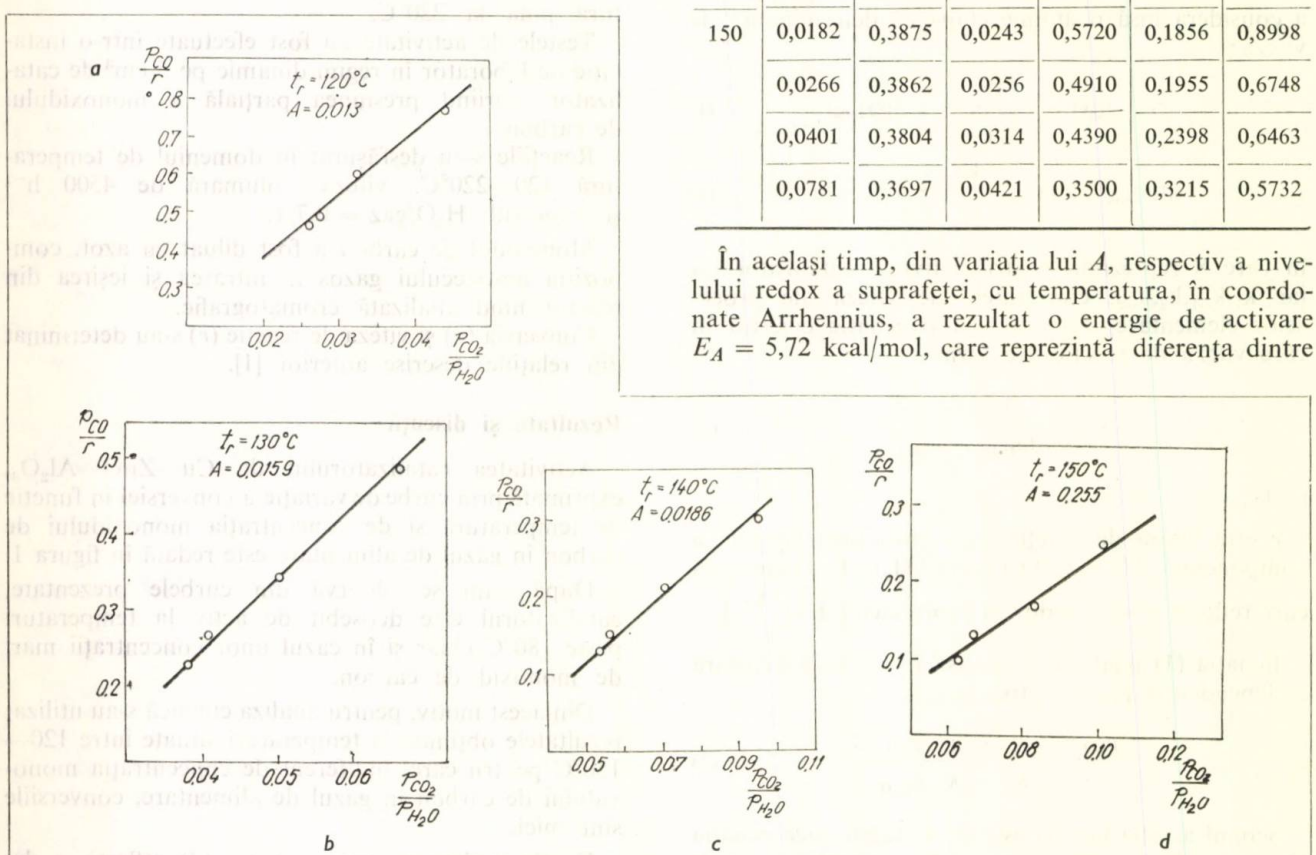



Fig. 2a, b, c, d. Cinetica conversiei CO la diferite temperaturi de reacție, în coordonatele ecuației (2): *a* — 120°, *b* — 130°, *c* — 140°, *d* — 150°.

energiile de activare ale reacțiilor elementare de oxidare a suprafeței cu bioxid de carbon, respectiv cu apă.

Deoarece $\frac{k_{-2}}{k_1} = \frac{1}{A}$, de exemplu la temperatura de 150°C, pentru care $A = 0{,}0225$, rezultă $\frac{k_{-2}}{k_1} = 44{,}4$.

În consecință, constanta de viteză de oxidare cu $CO_2$,$k_{-2}$ este de 44 ori mai mare decît constanta de viteză de oxidare cu vapori de apă, $k_1$.

Pe de altă parte, din relația (2), $\frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{K}{A}$ unde $K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$ reprezintă constanta de echilibru a procesului și care pentru domeniul de temperatură studiat este $\gg A$, se poate afirma că suprafața catalizatorului este redusă mult mai rapid de CO decît de hidrogen.

Din cele prezentate, rezultă că cinetica procesului de conversie a monoxidului de carbon cu vapori de apă a catalizatorului Cu—ZnO—$Al_2O_3$, poate fi descrisă satisfăcător de aceeași ecuație ca și cea stabilită pentru catalizatorul de conversie la temperatură înaltă, $Fe_2O_3$—$Cr_2O_3$.

Prin studiul acestei cinetici se pot obține informații utile privind gradul redox al suprafeței chiar în timpul desfășurării procesului.

**Bibliografie**


1. UDREA I. și NICULESCU, E., Rev. Chim., **5**, 1977, p. 434.
2. SCIBRIA C. G., MOROZOV, N. M. și TEMKIN, M. I., Kinetika i Kataliz, **6**, 1965, p. 1057.
3. NICOLESCU, I. V., DARDAN UDREA M., NICOLESCU, A., MUSCĂ, G., SUCIU, I., PĂRĂUȘANU V., BLEJOIU, S. și MELICHIAN I., Brevet R.S.R. 58724, 20 noiembrie 1974.
4. UDREA I. și CRIȘAN D., Rev. Roum. Chim., **2**, 1975, p. 217.


* * *

# recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk, Band 47. Bismut-Organische Verbindungen, von M. Wieber. **Tratatul Gmelin de Chimie Anorganică** Supliment. Vol. 47. **Combinațiile bismut-organice,** de M. Wieber. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1977, 173 pag.

În acest volum se tratează compușii în care bismutul este legat de cel puțin un atom de carbon al unei grupări organice. Chimia compușilor bismut-organici a fost tratată recent în monografiile lui G. O. Doak și L. D. Freedman (Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, New York, 1970) și K. A. Kocheshkov, A. P. Skoldinov și N. N. Zemylanskii (Metodî elementoorganiceskoi Himii, Sb, Bi, Moskva, 1976), iar compușii organici ai bismutului au fost indexați în volumele lui M. Dub „Organometallic Compounds. Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth" (Berlin, New York 1968, 1970). Totuși, apariția acestui volum în cadrul colecției Gmelin este utilă, întrucît face o prezentare la zi a literaturii referitoare la combinațiile metalorganice ale bismutului și în plus, conține date mai detaliate decît lucrările citate.

Este adevărat că derivații bismut-organici nu excelează prin stabilitate, respectînd tendința generală a metalelor din partea inferioară a grupelor sistemului periodic de a forma compuși metalorganici mai puțin stabili decît elementele din partea superioară. Totuși, se cunosc numeroase tipuri de combinații metalorganice ale bismutului, clasificate în acest volum în trei categorii: mononucleare (conținînd un singur atom de bismut); binucleare (conținînd doi atomi de bismut), și complexe (în care bismutul poate fi acceptor sau donor). În cadrul fiecăruia din grupurile amintite, clasificarea se face după numărul legăturilor Bi—C, apoi după valența atomului de bismut. Combinațiile complexe sînt clasificate după natura componentului acceptor.

Volumul începe cu o listă cuprinzătoare de monografii și articole de sinteză despre combinațiile metalorganice ale elementelor din grupa V-a principală și în special ale bismutului, metodele lor de analiză și efectele biologice (aplicații medicale și toxicologice).

În capitolul 1 se tratează compușii mononucleari printre care pentaorganilii $BiR_3$, sărurile de tetraorganobismutoniu $[BiR_4]^+ X^-$, derivații bismutului de tipul $R_3BiX_2$, $BiR_3$, $R_2BiX$ și $RBiX_2$. În capitolul 2 sînt prezentați derivații binucleari, al căror schelet molecular conține unități Bi—Bi, Bi—R—Bi, Bi—O—Bi și Bi—S—Bi. Capitolul 3, tratînd combinațiile complexe, cuprinde complecșii acceptori ai bismut-organililor și compușii coordinativi în care donorul este o moleculă $BiR_2$. Volumul se încheie cu un index de formule, care ușurează mult folosirea sa. Pentru fiecare clasă de compuși sînt prezentate metodele de preparare, proprietățile fizice și chimice, utilizările. O mențiune specială merită activitatea biologică a compușilor bismut-organici (de ex. proprietăți biocide utilizate în medicină pentru combaterea unor microorganisme). Interesul pentru aplicațiile medicale ale combinațiilor bismut-organice, foarte viu înainte de 1940, a scăzut mult în intensitate datorită apariției antibioticelor.

Acest tratat înlocuiește de fapt monografiile anterioare existente în literatură și este util mai ales prin caracterul său exhaustiv, precum și prin actualitatea sa, acoperind literatura apărută pînă la mijlocul anului 1976. Fără îndoială că orice practician sau cercetător căutînd o informație despre un compus bismut-organic, se va adresa în primul rînd acestui volum al tratatului Gmelin, unde va găsi cea mai mare parte a datelor căutate. Numai pentru detalii va fi necesară apoi consultarea literaturii primare.

I. HAIDUC

CONSTANTIN CALISTRU
MIKLÓS HINTS

# Procesul caustificării carbonatului de sodiu cu dolomit calcinat

D.C. 661.846.22

**The paper deals with the causticizing process of the sodium carbonate with calcinated dolomite for the obtaining of NaOH and MgO simultaneonsly, by the Pattinson method. The possible macrokinetic balances and models were elaborated and experimental research works based on the macrokinetic modelling theory were carried out.**

Printre procesele de fabricare a oxidului de magneziu de puritate, un loc important îl ocupă procedeul Pattinson, elaborat în 1881.

În principiu procedeul se bazează pe diferența mare de solubilitate a $Mg(HCO_3)_2$, față de cea a $Ca(HCO_3)_2$. Procesul de fabricație cuprinde fazele de calcinare a dolomitului calcinat, carbonatarea laptelui de dolomit în vederea solubilizării magneziului sub formă de bicarbonat de magneziu, filtrarea suspensiei carbonatate, debicarbonatarea soluției de bicarbonat de magneziu, filtrarea carbonatului bazic de magneziu obținut și în final calcinarea lui pînă la oxid de magneziu [1].

Reacția principală a procesului se redă prin următoarea ecuație simplificată:

$$Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2 + 3CO_2 = Mg(HCO_3)_2 + CaCO_3 + H_2O \quad (1.1)$$

Procedeul Pattinson, are multe dezavantaje prin faptul că nu valorifică oxidul de calciu din materia primă, necesită un consum mare de bioxid de carbon și randamentul global al procesului este mic.

Procedeul poate fi îmbunătățit prin înlocuirea fazei de hidratare a dolomitului calcinat cu caustificare, prin care se elimină o parte din dezavantajele acestuia [2]. În acest caz are loc reacția:

$$Na_2CO_3 + CaO + MgO + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + Mg(OH)_2 + CaCO_3 \quad (1.2)$$

În această lucrare se cercetează acest proces din punct de vedere al ingineriei proceselor chimice.

## 1. Mecanisme macrocinetice

Procesul se realizează prin contactul între soluția lichidă de carbonat de sodiu și solidul rezultat în procesul de calcinare al dolomitului. Rezultă o suspensie în lichid. Ecuația caracteristică a procesului are forma:

$$[Na_2CO_3 + H_2O + A_1'']_{[]l} + \{[CaO]_{[]s} + [MgO]_{[]s} + A_2''\}_{[]s} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [NaOH + Na_2CO_3 + H_2O + A_1'']_{[]l} + \{[CaCO_3]_{[]s} + [Mg(OH)_2]_{[]s} + A_s''\}_{[]2} \quad (2.1)$$

Procesul formării hidroxidului de calciu, respectiv de magneziu, poate fi redus într-o primă aproximație la transferul apei prin faza lichidă, transferul apei prin crustă și pori, procesul global de transformare și formarea și creșterea germenilor.

Mecanismul macrocinetic simplificat al procesului de caustificare poate fi considerat ca format din procesul de transfer a carbonatului de sodiu prin faza lichidă, transferul acestuia prin crustă, procesul global de transformare, formarea și creșterea de germeni și desorbția hidroxidului de sodiu [6].

Structurile simplificate ale celor două procese, de hidratare și de caustificare, sînt următoarele:

a) $TH_2O_{[]}\,l - TH_2O[]_{Cr} \rightarrow Ads(D) \longrightarrow \longrightarrow r - f \cdot c \cdot ge[]_s$

b) $TNa_2CO_3[]\,l \longrightarrow TNa_2\,CO_3[]\,cr \rightarrow AdsNa_2CO_3 \longrightarrow r \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow [f \cdot c \cdot ge[]_s \\ \longrightarrow Des\ NaOH \end{cases} \longrightarrow$

Procesele componente din punctul de vedere al echilibrului termic global duc la un proces exoterm. Dacă se neglijează transferul de căldură prin solid, mecanismul macrocinetic al procesului termic poate fi reprezentat prin schema următoare:

$\longrightarrow$ degajare căldură $\longrightarrow$ transformare căldură $\longrightarrow$

## 2. Caracterizarea fazei reactant solide

Fazele reactant solide provin prin calcinarea dolomitului.

Caracterizarea fizico-chimică a dolomitului se poate face numai pentru zăcămintele bine determinate, existînd diferențe însemnate între ele, care se datoresc compoziției chimice, mineralogice și structurii lor. În țara noastră zăcăminte importante de dolomit se găsesc la Voșlobeni, Buru, Crăciuneasa, Ovidiu, Delnița și Măgureni. Mineralul predominat al acestor zăcăminte este dolomitul, secondat de calcit, silice și minerale argiloase.

Descompunerea termică a dolomitului se începe în jurul temperaturii de 760°C prin descompunerea $MgCO_3$, avînd viteza maximă la 800°C, la 850°C,

**Tabelul 1**

ECUAȚII ALGEBRICE DE BILANȚ, EXPRIMATE PRIN ECHIVALENȚI

| Faza | Component | Ecuația de bilanț |
|---|---|---|
| l | $n_{NaOH[\,]l}$ | $n_{NaOH}$ |
| | $n_{Na_2CO_3[\,]l}$ | $n_t - n_{NaOH}$ |
| | $n_{H_2O[\,]l}$ | $55{,}6\ \rho_l - 1{,}11\, n_{NaOH} - 1{,}61\, n_{Mg(OH)_2}$ |
| | $n_{A''[\,]l}$ | $n^0_{A''[\,]l}$ |
| | $n_{[\,]l}$ | $n_t + 55{,}6 \cdot \rho_l - 1{,}11\ n_{NaOH} - 1{,}61\, n_{Mg(OH)_2}$ |
| s | $n_{CaO[\,]s} = n_{Ca(OH)_2[\,]s}$ | $n_{CaO}$ |
| | $n_{MgO[\,]s}$ | $n_{MgO_t} - n_{Mg(OH)_2}$ |
| | $n_{CaCO_3[\,]s}$ | $n_{CaO_t} - n_{CaO}$ |
| | $n_{Mg(OH)_2[\,]s}$ | $n_{Mg(OH)_2}$ |
| | $n_{A''[\,]s}$ | $n^0_{A''[\,]s}$ |
| | $n_{[\,]s}$ | $n_{CaO_t} + n_{MgO_t} + n^0_A$ |
| g | $n_{H_2O[\,]g}$ | $55{,}6\ \rho l \left(1 - \frac{n^0_l}{n_t}\right)$ |

se începe descompunerea $CaCO_3$, care are loc cu o viteză maximă la 950°C. Temperaturile de decarbonatare sînt diferite pentru diferitele zăcăminte.

Structura macroscopică a granulelor de dolomit calcinat depinde în mare măsură de sortul de dolomit, de temperatură și de durata de calcinare [3]. Pentru procesul de caustificare trebuie să se furnizeze granule cu reactivitate optimă: caustificabilitate mare a CaO și hidratabilitate cît mai mare a MgO.

## 3. Elaborarea ecuațiilor algebrice de bilanț

### *3.1. Bilanțul componenților*

Pentru stabilirea ecuațiilor stoichiometrice independente se iau în considerare numai procesele componente principale. Pe această bază se consideră ca ecuații independente următoarele două ecuații globale și ecuația vaporizării apei:

$$CaO + Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3 \quad (3.1.1)$$

$$MgO + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 \quad (3.1.2)$$

$$H_2O_{[]l} \rightleftarrows H_2O_{[]g} \quad (3.1.3)$$

Așadar, se admite ca componentele CaO, MgO, $CaCO_3$ și $Mg(OH)_2$ se găsesc numai în faza solidă. Ecuațiile algebrice de bilanț sînt reprezentate în tabelul 1. În prezent în industria sodei se determină n°t, $\eta_{NaOH}$ și $\eta_{CaO}$, pentru calculul bilanțului procesului este necesar să se determine: $n_{CaO_t}$ $n_{MgO_t}$, $n_{Mg(OH)_2}$, $n_{A''[]l}$, $n_{A''[]s}$ și $\rho_l$.

### *3.2. Bilanțul termic*

În calculele termice se recomandă să se folosească datele din tabelul 2, extrase din [4].

### *3.3. Bilanțul teoretic*

Cercetarea desfășurării la echilibru a procesului reprezentat prin cele 3 ecuații (3.1.1.), (3.1.2.) și (3.1.3.), se reduce deci la cercetarea echilibrului pro-

**Tabelul 2**

MĂRIMI TERMICE

| Faza | Ecuația cal./mol | Valoare la 373°K, cal./mol |
|---|---|---|
| l | $Cp_{H_2O} = 10{,}01$ | |
| | $Cp_{Na_2CO_3} = 28{,}9$ | |
| | $Cp_{NaOH} = 12{,}5$ | |
| s | $Cp_{CaO} = 10 + 0{,}00484T - 108.00/T^2$ | 11,03 |
| | $Cp_{CaCO_3} = 19{,}68 + 0{,}01189T - 307.600/T^2$ | 21,86 |
| | $Cp_{MgO} = 10{,}86 + 0{,}00119T - 208.700/T^2$ | 9,81 |
| | $Cp_{Mg(OH)_2} = 18{,}2$ | |
| g | $Cp_{H_2O} = 6{,}89 + 0{,}00328T - 3{,}43 \cdot 10^{-7}T^2$ | |
| | Călduri de reacție: | |
| | $(\Delta_R H^0_T)_1 = -18.400 + 9{,}68T + 0{,}00352T^2$ | −14.310 |
| | $(\Delta_R H^0_{208})_2 = -4.300$ | |
| | $(\Delta H^0_T)_3 = -10.500 + 6{,}89T + 0{,}00164T^2$ | −8,792 |

Tabelul 3

BILANȚUL TEORETIC DE MASĂ

| Nr. | Component | Materiale intrate | | | Materiale ieșite | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n^0$, kmoli | $x^0$, kmoli/kmoli | $m^0$, kg | n, kmoli | x, kmoli/kmoli | m, kg |
| 1 | $Na_2CO_3$ | 1 | 0,022 | 106 | 0,061 | 0,0013 | 6,5 |
| 2 | NaOH | — | — | — | 1,97 | 0,0440 | 79,5 |
| 3 | MgO | 1 | 0,022 | 40 | — | — | — |
| 4 | $Mg(OH)_2$ | — | — | — | 1 | 0,0223 | 58 |
| 5 | CaO | 1 | 0,022 | 56 | — | — | — |
| 6 | $Ca(OH)_2$ | — | — | — | 0,062 | 0,0014 | 4,6 |
| 7 | $CaCO_3$ | — | — | — | 0,938 | 0,0208 | 93,8 |
| 8 | imp. | — | — | 4 | — | — | 4 |
| 9 | $H_2O$ | 43,2 | 0,934 | 774 | 40,9 | 0,9102 | 733,6 |
| | TOTAL: | 46,2 | 1,00 | 980 | 44,93 | 1,00 | 980 |

cesului de caustificare, al procesului de hidratare a MgO și la cercetarea echilibrului presiunii parțiale a vaporilor de apă deasupra fazei lichide.

Echilibrul procesului de caustificare se determină cu ajutorul diagramelor izoterme, obținute prin experimentări directe sau cu relații de calcul cunoscute din literatura de specialitate [5]. Gradul de conversie la echilibru al procesului de hidratare a oxidului de magneziu este 1, fiind un proces ireversibil. Presiunea parțială a vaporilor se calculează cu legea lui Raoult.

În tabelul 3 se dă bilanțul de masă teoretic, întocmit pentru condițiile $C^{\circ}_{Na_2CO_3} = 13{,}8\%$, compoziția dolomitului calcinat 40% MgO, 56% CaO și 4% impurități, raport molar $Na_2CO_3/CaO = 1$ și $t = 100°C$. În aceste condiții $\eta_{Na_2CO_3} = 94\%$, $\eta_{MgO} = 100\%$ și $\eta_{H_2O} = 100\%$.

## 4. Modelare

### *4.1. Modelare macrocinetică*

Cinetica și macrocinetica procesului de caustificare a $Na_2CO_3$ cu var a fost cercetat de un număr nu prea mare de cercetători, iar despre caustificare cu dolomit nu sînt date în literatura de specialitate [6—8]. În acest capitol se urmărește clarificarea mecanismului macrocinetic și elaborarea unor modele macrocinetice care să permită descrierea cantitativă a procesului industrial. Pentru modelare se poate admite modelul granulei.

Modelul elementului structural se reduce la modelul granulei, cu condiția menținerii neschimbate a concentrației spațiale și temporale a reactanților. În procesul caustificării granula inițială se micșorează continuu, simultan cu apariția germenilor fazei noi [($CaCO_3$), respectiv $Mg(OH)_2$] și au loc transformările componentelor din porțiunea lichidă a elementului structural.

Pe baza datelor din literatura de specialitate s-a stabilit că modelul macrocinetic al procesului de caustificare în condițiile realizate în industrie poate fi descris cu un model de transfer prin crustă conform ecuației [5, 6]:

$$-\frac{\mathrm{d}\,Na_2CO_3}{S\cdot \mathrm{d}\tau} = D\,\frac{\mathrm{d}\,CNa_2CO_3}{\mathrm{d}x} \qquad (5.1.1)$$

iar hidratarea oxidului de magneziu cu un model de transformare, reprezentat cu relația [14]:

$$\frac{\mathrm{d}n_{MgO}}{S\,\mathrm{d}\tau} = K\cdot C^{n}_{MgO} \qquad (5.1.2)$$

### *4.2. Cercetări experimentale în vederea modelării*

Cercetările au fost întreprinse pe baza teoriei modelării macrocinetice și urmăresc concretizarea acesteia în cazul procesului chimic de caustificare cu dolomit.

Cercetarea cinetică urmărește influența condițiilor de calcinare a dolomitului, influența temperaturii, compoziției fazei lichide, compoziției fazice și a granulației asupra procesului de caustificare și influența temperaturii asupra procesului de hidratare a MgO.

#### *4.2.1. Influența temperaturii de calcinare a dolomitului*

Condițiile de calcinare a dolomitului trebuie să se determine în așa fel, încît să asigure reactivitate optimă: caustificabilitate mare a CaO și hidratabilitate cît mai mare a MgO. Deoarece conținutul de oxid de calciu activ din dolomit calcinat este influențat de condițiile calcinării, datele cinetice stabilite în urma experimentării vor fi dependente de calitatea dolomitului calcinat. Pentru a se înlătura acest inconvenient, s-a recurs la caracterizarea calității dolomitului prin conținutul lui în „oxid de calciu caustificabil", propus de C. Calistru, care reprezintă conținutul calcarului în oxid de calciu activ față de carbonat de sodiu [9]. Pentru comparație, s-a determinat conținutul probelor în oxid de calciu și magneziu activ față de HCl și creșterea temperaturii de hidratare după metode standardizate [10].

Rezultatele obținute sînt reprezentate în tabelul 4.

Din analiza rezultatelor se constată că metodele clasice de determinare a activității varului nu dau exact comportarea dolomitului calcinat față de soluția de $Na_2CO_3$. În condițiile realizate, activitatea maximă a dolomitului față de $Na_2CO_3$ se obține la 1000°C, la un timp de calcinare de 2 ore pentru granulația utilizată de 10—20 mm.

**Tabelul 4**

INFLUENȚA DURATEI ȘI A TEMPERATURII DE CALCINARE A DOLOMITULUI ASUPRA ACTIVITĂȚII DOLOMITULUI CALCINAT

| $t$°C | 900 | | | 1000 | | | 1100 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| timp, ore / activitate | $\Delta t$ °C | CaO + MgO activ față de HCl, % | CaO caustificabil, % | $\Delta t$, °C | CaO + MgO activ față de HCl, % | CaO caustificabil, % | $\Delta t$, °C | CaO + MgO activ față de HCl, % | CaO caustificabil, % |
| 1 | 0 | 0,5 | 0 | 3 | 9,2 | 12 | 19 | 28 | 72 |
| 2 | 11 | 15,9 | 27 | 23 | 77,2 | 90 | 32 | 93 | 68 |
| 3,5 | 17 | 27 | 65 | 27 | 75,7 | 83 | 30 | 86 | 65 |

Pentru granulații utilizate la scară industrială, timpul de calcinare se poate determina cu ajutorul relațiilor cunoscute din literatură [11].

*4.2.2. Cercetarea procesului de caustificare*

În efectuarea cercetărilor experimentale, fazele reactant utilizate au fost: soluții de carbonat de sodiu, cu o concentrație de aproximativ 140 g/l $Na_2CO_3$ și dolomit calcinat la 1000°C. Determinările experimentale s-au efectuat pe instalația prezentată în figura 1. Turația agitatorului de 450 ture/min a asigurat starea de suspensie completă pentru clasa granulometrică utilizată. În timpul experimentării reactorul se termostatează, iar pentru menținerea compoziției neschimbate se prevede cu un refrigerent.

Evoluția transformărilor din masa de reacție a fost urmărită continuu, prin luare de probe din suspensie, din care s-a separat prin filtrare rapidă la vid, faza lichidă.

Pentru determinarea mărimilor necesare calculului gradului de transformare a carbonatului de sodiu, în soluție s-a determinat conținutul în carbonat și hidroxid de sodiu.

Principalul parametru urmărit a fost temperatura. Menținînd aceeași compoziție a fazelor reactante, aceleași condiții hidrodinamice, experiențele de caustificare s-au realizat la temperaturile de 32, 40, 55, 70, 80 și 90°C. Deoarece în proces s-a urmărit viteza de reacție a oxidului de calciu din dolomit calcinat, s-a lucrat cu un raport molar: $Na_2CO_3/CaO = 1{,}15$.

Rezultatele experimentale au fost finalizate sub forma curbelor cinetice de caustificare, prezentate în figura 2.

Influența celorlalți factori cinetici s-a studiat la temperatura de 70°C, la care viteza procesului nu este prea mare și se pot observa mai ușor variațiile parametrilor. Rezultatele experimentale obținute la variația concentrației fazei lichide, a concentrației fazice și a granulației dolomitului sînt prezentate în figurile 3, 4 și 5.

Întrucît procesul de caustificare trebuie cercetat în strînsă dependență cu procesul de sedimentare a particulelor rezultate din reacție, acest aspect a fost urmărit prin determinarea experimentală a vitezei de sedimentare a suspensiei finale. Sedimentarea s-a executat pentru probe de caustificare executate la 50, 70 și 90°C, la 20°C. Curbele vitezelor de sedimentare sînt prezentate în figura 6.

*4.2.3. Cercetarea procesului de hidratare a oxidului de magneziu*

În literatura de specialitate se găsesc date despre viteza de hidratare în mediu neutru atît a oxidului de magneziu cît și a dolomitului [12—16]. În cazul procesului dat, prezența hidroxidului de sodiu influențează viteza de hidratare a oxidului de magneziu, deci procesul trebuie cercetat experimental.

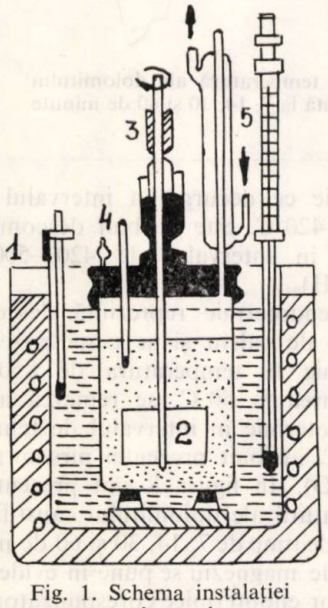



Fig. 1. Schema instalației experimentale:
*1* — termometru de contact; *2* — agitator; *3* — închidere hidraulică; *4* — termometru; *5* — refrigerent

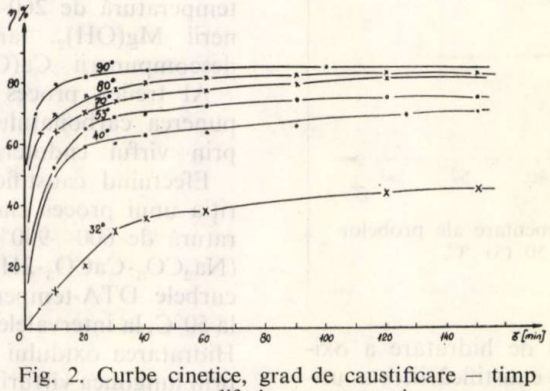



Fig. 2. Curbe cinetice, grad de caustificare — timp pentru diferite temperaturi:
$t$ = 32, 40, 53, 70, 80 și 90°C, $d$ = 0,16 — 0,20 mm; $R$ = 1,15 $Na_2CO_3/CaO$; $C$ = 126 g/l $Na_2CO_3$.

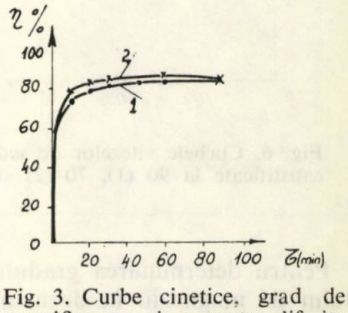



Fig. 3. Curbe cinetice, grad de caustificare — timp pentru diferite concentrații ale soluției de $Na_2CO_3$:
$t$ = 70°C, $d$ = 0,16 — 0,20 mm
*1*.C = 65 g/l $Na_2CO_3$;
*2*.C = 196 g/l $Na_2CO_3$

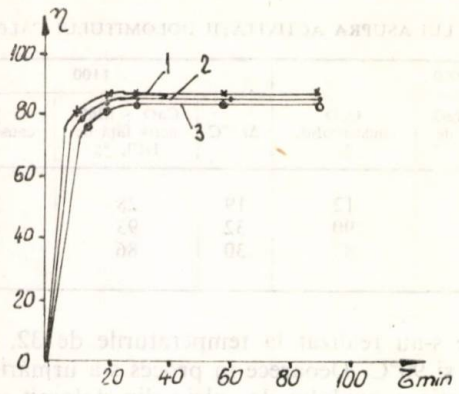



Fig. 4. Curbele cinetice, grad de caustificare — timp pentru diferite concentrații fazice:
$t = 70°C$, $d = 0{,}16 — 0{,}20$ mm
*1* — R = 3; *2* — R = 2,1; *3* — R = 1,05

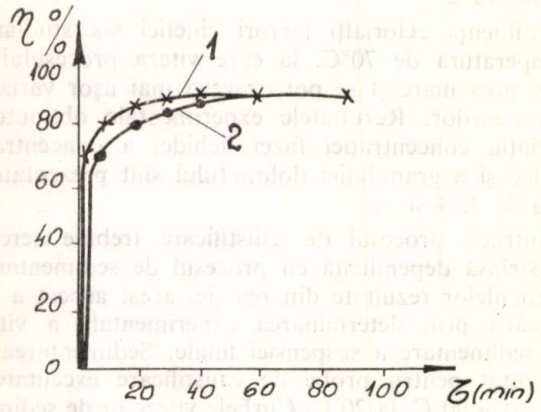



Fig. 5. Curbele cinetice, grad de caustificare — timp pentru diferite granulații:
$t = 70°C$
*1*.d = 0 — 0,12 mm; *2*.d = 0,2 — 0,31 mm

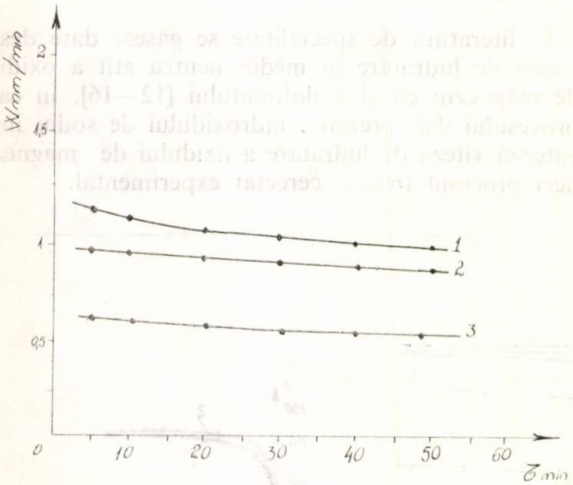



Fig. 6. Curbele vitezelor de sedimentare ale probelor caustificate la 90 (1), 70 (2) și 50 (3) °C.

Pentru determinarea gradului de hidratare a oxidului de magneziu în decursul caustificării, s-a utilizat metoda analizei termice diferențiale, efectuînd determinările la 50 și la 80°C.

În figura 7, se dă termograma probei de dolomit caustificat la 80°C, la un timp de reacție de 28 min.

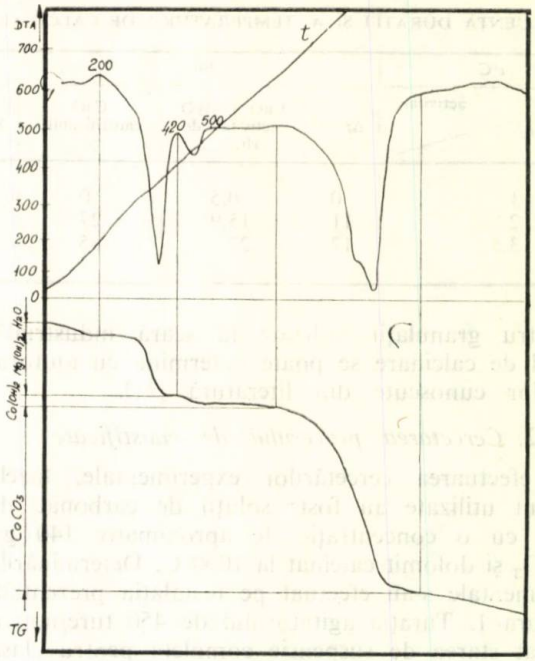



Fig. 7. Termograma dolomitului caustificat la 80 °C

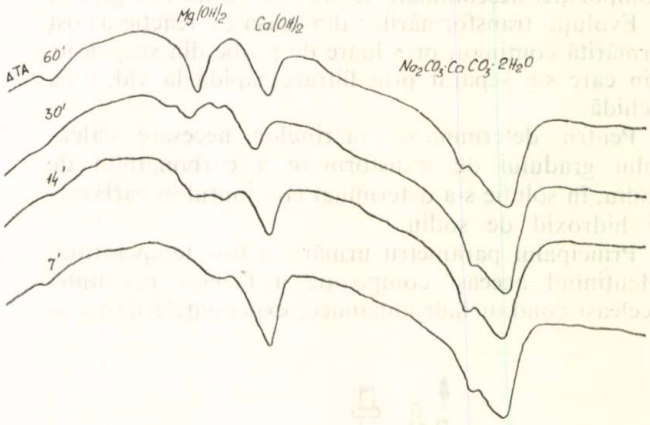



Fig. 8. Curbele DTA — temperatură ale dolomitului caustificat la 50°C, obținută la 7, 14, 30 și 60 de minute de reacție.

Procesul endotermic ce decurge în intervalul de temperatură de 260—420°C, este atribuit descompunerii $Mg(OH)_2$, iar în intervalul de 420—500°C descompunerii $Ca(OH)_2$.

Al treilea proces endotermic reprezintă descompunerea carbonatului de calciu și se caracterizează prin vîrful endotermic la temperatura de 850°C.

Efectuînd caustificarea la 50°C, se remarcă apariția unui proces endotermic în intervalul de temperatură de 600—900°C, atribuit prezenței pirsonitului ($Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$). În figura 8 sînt prezentate curbele DTA-temperatură ale dolomitului caustificat la 50°C, la intervalele de timp de 7, 14, 30 și 60 de min. Hidratarea oxidului de magneziu se pune în evidență prin lungimea vîrfurilor endotermice corespunzătoare. Hidratarea oxidului de calciu nereacționat cu $Na_2CO_3$ este un proces rapid și se termină în primele minute ale procesului, fapt care se constată din egalitatea acestor vîrfuri endotermice.

În baza curbelor TG s-au determinat compoziţiile chimice ale probelor, putînd fi calculate astfel gradele de hidratare ale MgO.

Rezultatele, prezentate în figura 9, arată că în condiţiile cercetate majoritatea oxidului de magneziu rămîne sub formă nehidratată şi se observă influenţa puternică a temperaturii asupra vitezei de hidratare, în concordanţă cu cercetările lui S m i t h s o n [14].

### 4.3. *Interpretarea datelor experimentale*

Pentru interpretarea datelor experimentale se vor utiliza două metode principale uzuale, atît metoda de interpretare după influenţa directă a principalilor factori cinetici, cît şi metoda de interpretare prin intermediul modelelor matematice posibile.

#### 4.3.1. *Interpretarea datelor experimentale după influenţa directă a principalilor factori cinetici*

Principalul factor cinetic este temperatura, a cărui variaţie influenţează puternic atît viteza de caustificare, cît şi viteza de hidratare.

Influenţa temperaturii, în cazul procesului de caustificare se cercetează prin calculul energiei de activare aparente.

Pentru aceasta s-au trasat diagramele lg $1/\tau$ — — $1/T$ la $\eta$ constant, prezentate în figura 10, din care s-au calculat valorile energiei de activare. Rezultatele sînt redate în tabelul 5. Din valorile energiei de activare se pot trage unele concluzii referitoare la modelul macrocinetic al procesului. Astfel, se poate constata că la temperaturi mai mici de 80°C şi la grade de transformare mici, energia de activare are valori corespunzătoare modelului macrocinetic de transfer, iar peste 80°C corespunzătoare modelului de transformare.

Analizînd ceilalţi factori cinetici, se observă că influenţa lor este mică (fig. 3, 4 şi 5), ceea ce la fel justifică preponderenţa desfăşurării procesului după un model macrocinetic de transformare.

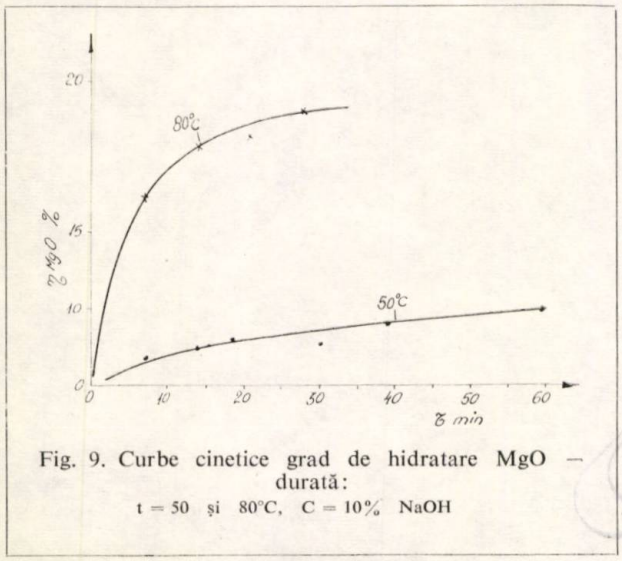



Fig. 9. Curbe cinetice grad de hidratare MgO — durată:
t = 50 şi 80°C, C = 10% NaOH

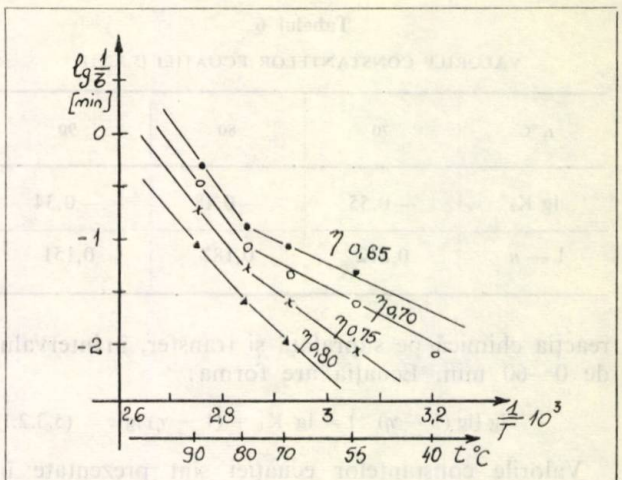



Fig. 10. Diagramele log $1/\tau - 1/T$

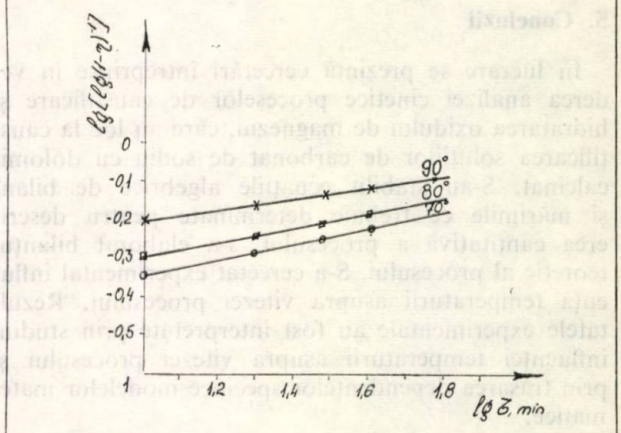



Fig. 11. Diagramele modelului matematic intermediar

#### 4.3.2. *Interpretarea datelor experimentale după modele matematice posibile*

Interpretarea rezultatelor, experimentale s-a făcut şi prin folosirea metodelor diferenţiale şi integrale.

Verificarea valabilităţii modelelor macrocinetice şi matematice s-a făcut prin trasarea ecuaţiilor date în literatura de specialitate [5, 7].

Analiza dependenţelor din figura 11 indică o bună verificare a ecuaţiei cinetice a modelului intermediar

**Tabelul 5**

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE

| $\eta_{Na_2CO_3}$ | $\eta_{CaO}$ | $t$, °C | Ea, kcali/moli |
|---|---|---|---|
| 0,65 | 0,70 | < 80<br>> 80 | 10,5<br>30 |
| 0,70 | 0,81 | < 80<br>> 80 | 11<br>28,4 |
| 0,75 | 0,86 | < 80<br>> 80 | 16,5<br>28,1 |
| 0,80 | 0,97 | — | 25,4 |

Tabelul 6

VALORILE CONSTANTELOR ECUAȚIEI (5.3.2.1)

| $t$, °C | 70 | 80 | 90 |
|---|---|---|---|
| lg $K_t$ | —0,55 | —0,48 | —0,34 |
| $1 - n$ | 0,212 | 0,187 | 0,151 |

reacția chimică pe suprafață și transfer, în intervalul de 0—60 min. Ecuația are forma:

$$\lg [\lg (1 - \eta)^{-1}] = \lg K_t + (1 - \eta) \lg \tau \qquad (5.3.2.1)$$

Valorile constantelor ecuației sînt prezentate în tabelul 6.

## 5. Concluzii

În lucrare se prezintă cercetări întreprinse în vederea analizei cinetice proceselor de caustificare și hidratarea oxidului de magneziu, care au loc la caustificarea soluțiilor de carbonat de sodiu cu dolomit calcinat. S-au stabilit ecuațiile algebrice de bilanț și mărimile ce trebuie determinate pentru descrierea cantitativă a procesului, s-a elaborat bilanțul teoretic al procesului. S-a cercetat experimental influența temperaturii asupra vitezei procesului. Rezultatele experimentale au fost interpretate prin studiul influenței temperaturii asupra vitezei procesului și prin trasarea dependențelor specifice modelelor matematice.

S-au determinat modelele de desfășurare ale procesului în diferite condiții și s-a propus ecuația modelului matematic.

### Notații

$A''$ = component secundar;
$C_{Ai}$ — concentrația componentului Ai;
$D$ — coeficient de difuziune;
$K$ — constanta vitezei de reacție;
$n$ — numărul de moli;
$S$ — suprafața;
$\eta$ — gradul de transformare;
$\rho$ — densitate;
$\tau$ — timp.

### Simboluri

$^0$ — starea inițială
[] — simbolul fazei
l, s, g — lichid, solid, gaz.

### Bibliografie


1. * * * Ullmanns Enzyklopedie. München — Berlin 1964.
2. LAZĂR, A., ș.a. Brevet R.S.R. Nr. 53744/1968.
3. CALISTRU, C., ș.a. Buletin Institutul politehnic Iași VI. fasc. 3—4, 107.1960.
4. * * * Manualul inginerului chimist Ed. tehnică, 1952.
5. CALISTRU, C., LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.
6. LEONTE, C. ș.a. Rev. Chim., 2, 1974, p. 115.
7. CALISTRU, C., LEONTE, C., Buletin Institutul politehnic Iași VII. fasc. 1—2 p. 117.1961.
8. CALISTRU, C., LEONTE, C., Buletin Institutul politehnic Iași, IX fasc. 1—2, 1963
9. CALISTRU, C., LEONTE, C., Simpozion de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamț, 1973, p. 225.
10. *** STAS 3910/68
11. HINTS, M., Rev. Chim., 1, 1978, p. 84.
12. BAUER, W. Cement, lime and gravel. 23, nr. 11, 1969, p. 396.
13. BABATSCHEV, G., KASSABOVA, M., Zement-Kalk-Gips., 1, 1969, p. 312.
14. SMITHSON, G. L., BAKHSKY, N. N., Can. I. Ch. Eng., 47, oct. 1969. p. 901.
15. BORESKOV, N., I. F. Him., 22, 1953, p. 1177.
16. HINTS, M., PĂCURAR, D., Rev. Chim., 7, 1977, p. 688.


* * *

DAN CARTIANU

# Calculul compoziției amestecului $CH_4 + CO_2 + H_2O$ la echilibru

D.C.541.121 : 681.3

**A direct method has been utilized in solving the system of nonlinear equations of the equilibrium constants and the linear mass balance equations to calculate the concentrations of the species composing the high temperature equilibrium mixture as functions of the initial water vapors / methane and carbon dioxide / methane volume ratios. A computer-drawn diagram was produced.**

În amestecurile de gaze la temperaturi înalte echilibrul termodinamic este atins pe durata efectuării unor măsurători experimentale ceea ce justifică folosirea compoziției calculate ca ghid în efectuarea acestor măsurători.

Metodele utilizate în termodinamica chimică pentru calculul compoziției amestecurilor de substanțe la echilibrul termodinamic au fost prezentate în [1].

Pentru un număr restrîns de componenți calculul compoziției se poate efectua prin metode directe [2] de soluționare a sistemului de ecuații neliniare ale constantelor de echilibru și a ecuațiilor de conservare a elementelor chimice.

## 1. Ecuația Kandiner-Brinkley

Reacțiile care au loc într-un amestec format inițial din metan, bioxid de carbon și apă se exprimă ca sume stoichiometrice de trei reacții independente, în număr egal cu al elementelor chimice care formează substanțele din amestec. S-au ales reacțiile:

$$\begin{aligned} C + 2H_2 &\rightleftarrows CH_4 \\ 2CO &\rightleftarrows CO_2 + C \\ CO + H_2 &\rightleftarrows H_2O + C \end{aligned} \tag{2.1}$$

ale căror constante de echilibru în ipoteza atingerii echilibrului termodinamic în amestecul de substanțe sînt exprimate în funcție de presiunile parțiale ale componenților prin

$$\begin{aligned} p_{CH_4} &= K_1 p_{H_2}^2 \\ p_{CO_2} &= K_2 p_{CO}^2 \\ p_{H_2O} &= K_3 p_{CO} p_{H_2} \end{aligned} \tag{2.2}$$

ecuații scrise pentru cazul formării de carbon numai în fază solidă.

Conservarea elementelor chimice este exprimată prin relațiile de bilanț de masă. La un mol de reactanți inițiali notînd $r_1$ raportul volumelor sau al numerelor de moli de $CO_2$ și $CH_4$ și $r_2$ raportul volumelor de vapori $H_2O$ și $CH_4$ introduse în reacție, bilanțurile se scriu:

$$\begin{aligned} n_T\left(p_{CH_4} + \frac{1}{2}p_{H_2O} + \frac{1}{2}p_{H_2}\right) &= \\ = (1 + r_2/2)/(1 + r_1 + r_2) & \\ n_T\left(p_{CO_2} + \frac{1}{2}p_{CO} + \frac{1}{2}p_{H_2O}\right) &= \\ = (r_1 + r_2/2)/(1 + r_1 + r_2) & \\ n_T(p_{CO} + p_{CO_2} + p_{CH_4}) + & \\ + y(12/22{,}4 \times 10^{-3})^{-1}\frac{1 + r_1}{1 + r_1 + r_2} & \end{aligned} \tag{2.3}$$

unde y este raportul dintre masa carbonului (g) și volum ($m^3$), presiunile parțiale sînt proporționale cu cantitățile de substanțe exprimate în numere de moli, $p_i = n_i P/n_T$, $P = 1$ atm., iar $n_T$ reprezintă numărul total de moli în fază gazoasă. Membrul drept al acestor ecuații reprezintă numerele de moli ale substanțelor introduse în reacție care conțin respectiv elementele H, O, C, înmulțite cu factori care indică proporția în care aceste elemente intră în compoziția speciilor respective. Din aceste ecuații se elimină variabila număr total de moli de substanțe în amestec. Formularea în termenii presiunilor parțiale permite utilizarea relației:

$$p_{CH_4} + p_{CO_2} + p_{CO} + p_{H_2} + p_{H_2O} = 1 \tag{2.4}$$

ca ecuație de testare a convergenței soluțiilor în rezolvarea sistemului ecuațiilor constantelor de echilibru și al ecuațiilor de bilanț de masă. Cantitatea de carbon solid rezultat este exprimată în ecuațiile

de bilanț de masă în grame pe normal metru cub de reactanți inițiali. Factorii de transformare sînt masa atomică a carbonului 12 și volumul molar al gazelor perfecte $22{,}4\times 10^{-3}\text{m}^3$.

Pentru soluționarea sistemului de ecuații neliniare (2.2) și (2.3) se utilizează o metodă de formare a unei ecuații de grad 2 cu discriminant pozitiv [2]. Din primele două ecuații de bilanț de masă și din ecuațiile pentru constantele de echilibru $K_2$, $K_3$ se formează următoarea ecuație scrisă pentru $P_{\text{total}} = 1$ atm.

$$2K_2 p_{CO}^2 + \left[1 - \left(\frac{r_1 + r_2/2}{1 + r_2/2} - 1\right) K_3 p_{H_2}\right] p_{CO} - \frac{r_1 + r_2/2}{1 + r_2/2}(p_{H_2} + 2p_{CH_4}) = 0 \tag{2.5}$$

care se rezolvă alegînd o valoare inițială pentru $p_{H2}$ și calculînd $p_{CH4}$ din prima constantă de echilibru. Iterațiile se opresc atunci cînd presiunile parțiale satisfac cu aproximația dorită ecuația (2.4).

## 2. Metoda de calcul

La fiecare iterație $p_{H2}$ este variat cu o cantitate fixată la început și care este schimbată de semn sau schimbată de semn și divizată cu 2 atunci cînd raportul mărimilor

$$(1 - p_{CH_4} - p_{CO_2} - p_{H_2} - p_{CO} - p_{H_2O}) \tag{3.1}$$

în iterația curentă și cea precedentă este $> 1$ respectiv $< 0$. Convergența se consideră că are loc atunci cînd cantitatea (3.1) este în valoare absolută $< 10^{-6}$.

Atunci cînd $r_2 = 0$ adică nu se introduce apă în amestecul inițial se regăsesc concentrațiile prezentate în [3].

Rezultatele sînt tabelate în forma obișnuită în literatură, procente pentru speciile în fază gazoasă și grame pe normal metru cub de reactanți inițiali pentru carbonul format în fază solidă.

Concentrațiile sînt calculate în ipoteza echilibrului termodinamic și a gazelor ideale.

Valorile $y < 0$ se interpretează ca fiind cantitățile de carbon care trebuie adăugate pentru atingerea echilibrului termodinamic.

Convergența metodei se obține după aproximativ 25 iterații:

O convergență mai rapidă în 5 iterații după criteriul ca

$$D_1 = \left| n_{H_2}^{(k)} - n_{H_2}^{(k-1)} \right| / n_{H_2}^{(k)} < 10^{-6}$$

și

$$D = \left| n_{CO}^{(k)} - n_{CO}^{(k-1)} \right| / n_{CO}^{(k)} < 10^{-6} \tag{3.2}$$

s-ar putea obține [3] dacă variația $\Delta p_{H2}$ este determinată rezolvînd o ecuație de gradul 2 în $p_{H2}$ ai cărei coeficienți depind de $p_{CO}$. Se va prezenta un astfel de sistem de ecuații în variabilele număr de moli. Gazele fiind presupuse ideale, presiunile parțiale $p_i = n_i P/n_T$, numărul total de moli fiind variabila suplimentară $n_T = \sum_i n_i$. Presupunînd că numărul total de moli de substanțe inițiale este 1, din ecuațiile de bilanț de masă și de echilibru se formează ecuațiile de gradul 2 ($P = 1$) prezentate în [3] în cazul particular $r_2 = 0$, și bazate pe aceeași idee prezentată în [2].

$$n_{H_2}^2 + \frac{2}{4K_1 + 1}\frac{r_1 + r_2/2}{1 + r_1 + r_2} + n_{CO}\left(\frac{1}{2} + K_3\right) n_{H_2} - \frac{2}{4K_2 + 1}\frac{1 + r_2/2}{1 + r_1 + r_2}(n_{CO} + 2) = 0$$

$$n_{CO}^2 + \frac{2}{4K_2 + 1}\frac{1 + r_2/2}{1 + r_1 + r_2} + n_{H_2}\left(\frac{1}{2} + K_3\right) n_{CO} - \frac{2}{4K_2 + 1}\frac{r_1 + r_2/2}{1 + r_1 + r_2}(n_{H_2} + 2) = 0 \tag{3.3}$$

Aceste ecuații sînt scrise tot pentru presiunea totală de 1 atm. Ecuațiile au rădăcini reale la fiecare iterație.

Din primele două ecuații (2.3) în variabilele număr de moli se determină $n_T = (n_{CO} + n_{H2})/2 + 1$. Calculînd celelalte variabile prin ecuațiile (2.2), la satisfacerea criteriului (3.2) are loc $\sum_i n_i \neq n_T$ ceea ce se explică prin restrîngerea valorilor posibile ale parametrului de explorare a uneia din ecuațiile (3.3) prin cealaltă ecuație.

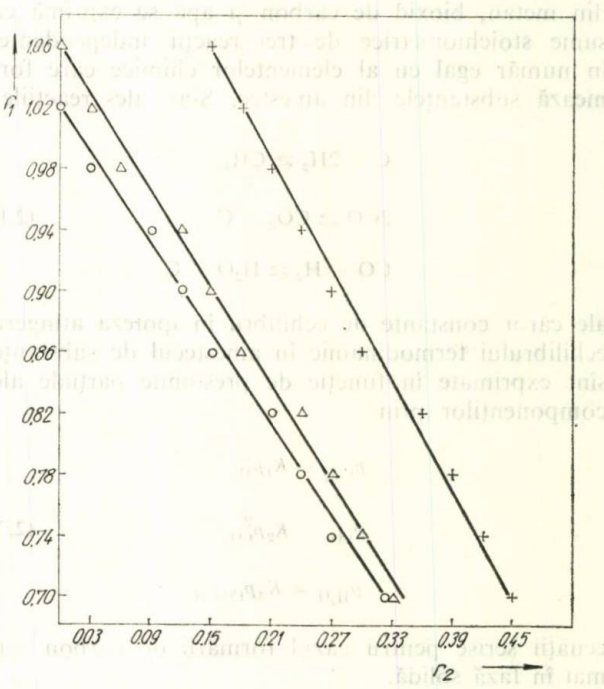



Fig. 1. Graficele limitei de formare a carbonului: ● la 800°C, Δ la 900°C, + la 1000°C.

### 3. Discuții

Tabelul valorilor calculate ale concentrațiilor de substanțe permite determinarea rapoartelor $r_1$ și $r_2$ pentru care cantitatea de carbon formată devine zero. Un studiu al limitei de formare a carbonului necesită totuși realizarea experimentală a reacției deoarece calculele s-au efectuat în ipotezele simplificatoare amintite. Pe baza programului utilizat în [4] pentru trasarea traiectoriilor și studiul stabilității sistemelor dinamice s-a trasat limita de formare a carbonului în variabilele $r_1$, $r_2$ la diverși $T$. Graficele concordă cu rezultatele publicate într-o lucrare anterioară [5].

Cunoașterea vitezelor de reacție la temperaturile respective și utilizarea unor programe generale de calcul al proprietăților termocinetice ne-ar dispensa de măsurătorile directe ale concentrațiilor în amestec.

Calculele de concentrații în reacția de reformare catalitică a metanului cu bioxid de carbon și vapori de apă [6] permit optimizarea utilizării gazului de sinteză $CO + H_2$ ca fluid energetic. Printre utilizările hidrogenului format se menționează sintezele din industria chimică și pila de combustie.

Reacțiile studiate în această lucrare stau la baza unuia din cele două procedee [6, 7] actuale de fabricare a hidrogenului: reformarea catalitică a gazului natural și oxidarea carburilor grele. Metode alternative sînt electroliza avansată și ciclurile termochimice de descompunere a apei care utilizează direct energia termică a unor reactori nucleari de temperatură înaltă, și gazeificarea și lichefierea nucleară a cărbunelui.

**Bibliografie**


1. CARTIANU, D., Stud. Cerc. Fiz., 31, nr. 5, 1979.
2. KANDINER, H. J. și BRINKLEY, S. R., Ind. Eng. Chem., 42, 1950 p. 850.
3. GĂGESCU, D., A 5-a Conferință Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată, București, 1976.
4. CARTIANU, G. și CARTIANU, D., Sesiunea de Comunicări a Academiei RSR, 25—26 Septembrie 1975.
5. REITMEIER, R. E., ATWOOD, K., BENNETT, H. A. Jr. și BAUGH, H. M., Ind. Eng. Chem., 40, 1948, p. 620.
6. HAGENMULLER, P., La Recherche, 81, 1977, p. 756.
7. FAUCOUNAU, J., La Recherche, 51, 1974, p. 1062.


* * *

# recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Band 40. Titan-organische Verbindungen. Teil 1. Einkernige Verbindungen, von Ulf Thewalt. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Supliment la ediția 8. Volumul 40. Compuși organotitanici. Partea 1. Compuși mononucleari, de Ulf Thewalt** Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977, 212 pag.

Această lucrare este prima dintr-o serie care urmează să descrie combinațiile organotitanice și cuprinde compușii mononucleari (cu un singur atom de titan în moleculă). Volumul tratează compușii în care grupările organice se leagă de atomul de titan prin 1, 2, 3 sau 4 atomi de carbon și se încheie cu compușii monociclopentadienilici, în care gruparea organică se leagă de metal prin 5 atomi de carbon. Derivații organotitanici cu două și mai multe grupări ciclopentadienilice vor fi tratați într-un alt volum. Importanța compușilor organotitanici depășește limitele preocupărilor teoretice fundamentale și este legată, în special de catalizatorii de polimerizare stereospecifică a olefinelor (de tip Ziegler-Natta) sau de procesele de fixare catalitică a azotului, care promit să revoluționeze tehnologia fabricării amoniacului (prin fixarea azotului atmosferic în condiții mult mai blînde decît cele utilizate în prezent). Din aceste motive, cunoașterea chimiei compușilor organotitanici prezintă o deosebită importanță teoretică și practică.

Primul capitol tratează compușii în care una sau mai multe grupări organice se leagă de titan printr-un singur atom de carbon; sînt numeroase clase de derivați alchilici și arilici, de tipul $RTiXi$, $R_2TiX_2$ și $R_3TiX$ (X = halogen, OR, $NR'_2$, etc), și aducțiilor cu diferiți donori, care se încadrează în această categorie. Se cunosc chiar derivați cu 5 grupe organice legate de titan, în anionii de tipul $[TiR_5]$.

Capitolul 2 descrie compușii în care ligandul organic se leagă de atomul de titan prin 2 atomi de carbon. Este vorba de complecși π-olefinici, puțin studiați (numai 21 lucrări publicate), ca de exemplu derivații etilenici $Ti(\pi—CH_2 = CH_2)_4$, $(C_4H_9O)_2Ti(\pi—C_2H_4)$ etc.

În capitolul 3 sînt prezentați compușii π-alilici, de exemplu $\pi—C_3H_5Ti(OR)_2$, $\pi—C_3H_5TiCl_3$, etc. în care gruparea $\pi—C_3H_5$ este legată de titan prin trei atomi de carbon.

Capitolul 4 tratează compușii organotitanici în care ligandul se fixează de metal prin 4 atomi de carbon. Se cunosc puțini asemenea derivați (4 lucrări publicate), în care ligandul organic este pirolul și derivații săi, butadiena sau ciclopentadiena.

Un mare număr de compuși organotitanici conțin o grupare ciclopentadienil ($\pi—C_5H_5$) legată de atomul metalic prin 5 atomi de carbon. Acești compuși constituie obiectul capitolului 5 al cărții și cuprind o mare varietate de derivați de ex. $\pi—C_5H_5TiX_3$ (X = halogen OR, OCOR, $OSiR_3$, OS(O)R, SR, $NR_2$, etc), derivați chelatici $\pi—C_5H_5Ti(S_2CNR_2)_2$, compuși micști $\pi—C_5H_5TiRX$ și $\pi—C_5H_5TiRX_2$, anioni $[\pi—C_5H_5TiR_3]$ și alții.

Reflectînd situația actuală a chimiei organotitanice, capitolele 1 și 5 ale volumului recenzat sînt cele mai voluminoase. Volumul recenzat este un îndreptar extrem de util pentru cercetătorii și practicienii interesați de chimia compușilor organotitanici. Lucrarea conține datele apărute în literatură pînă la sfîrșitul anului 1975 și este cea mai completă sursă de informații asupra compușilor organotitanici, accesibilă în prezent în literatura mondială de specialitate.

I. HAIDUC

FLORIN E. DANEŞ
DAN GEANĂ

# Calculul compoziţiei de echilibru în sisteme gazoase cu reacţii chimice simultane, la presiuni înalte

D.C. 541.121:533.27

**Starting from the modified Himpan equation (F. E. Daneş, D. Geană. Bul. Inst. Politehnic Bucureşti, to be published) an algorithm for the obtaining of a computer of the compressibility and of the fugacity for any gas in the domain of pressures and temperatures is presented. On this basis a method of the computation of the chemical equilibrium at high pressures (hundreds of atms), is developed the results of the computation being satisfying at the synthesis of the methanol.**

Pînă în prezent nu există nici un procedeu de calcul adecvat pentru calculul automat al compoziţiei sistemelor gazoase cu reacţii chimice simultane, în domeniul presiunilor „înalte" — de ordinul sutelor de atmosfere [1]. Tratarea uzuală constă în a considera sistemul de reacţie ca ideal (amestec ideal de gaze perfecte, cu coeficienţi individuali de fugacitate egali cu 1). Pentru presiuni „moderat înalte", de ordinul zecilor de atmosfere, problema introducerii în calculul compoziţiei a corecţiilor de neidealitate a fost rezolvată într-o lucrare precedentă [2], pe baza unei ecuaţii viriale de stare trunchiată la doi termeni viriali. Procedeul din [2] nu poate fi însă utilizat la presiunile înalte care apar uzual în tehnologii (sinteza amoniacului sau metanolului, hidrogenări sau hidratări catalitice etc) din cauza limitărilor inerente ecuaţiei viriale [3], care devine incapabilă de a prevedea starea gazelor la densităţi apropiate de cea critică sau mai mari, chiar cînd se reţin mai mulţi termeni viriali.

Lipsa semnalată se datoreşte faptului că ecuaţiile de stare cunoscute pînă în prezent nu asigură concomitent precizie, universalitate (aplicabilitate într-un domeniu larg de condiţii fizice şi pentru orice gaz) şi accesibilitate (în ecuaţie trebuie să nu apară decît constante de material disponibile pentru orice gaz, şi nu — de exemplu — valori experimentale ale densităţii gazului). Aceste trei cerinţe, indispensabile utilizării calculatoarelor electronice numerice, nu sînt îndeplinite concomitent de niciun procedeu cunoscut, cu excepţia celui al diagramei generalizate de stare $\varphi\ (P_r,\ T_r)$ — aşa-numita „fi-chart" [4] — a cărei formă de prezentare — ca grafic — nu permite calcule numerice dar poate servi pentru compararea rezultatelor obţinute la calculator.

În [5] autorii au rezolvat problema ecuaţiei de stare necesare utilizării calculatorului, printr-o anumită reducere, extindere şi modificare a unei ecuaţii H i m p a n [6]. Ecuaţia obţinută s-a dovedit a satisface cerinţele de mai sus şi a prezice valori ale coeficienţilor de fugacitate $\varphi$ care concordă în limitele a $2 \div 5\%$ atît cu datele experimentale, cît şi cu valorile citite pe fi-chart.

În lucrarea de faţă se prezintă algoritmul de calcul al fugacităţilor bazat pe procedeul descris în [5], modul de utilizare în calculul compoziţiei de echilibru a sistemelor cu reacţii chimice complexe şi verificarea metodei propuse pe un sistem industrial — sinteza metanolului.

## Algoritm de calcul al fugacităţii

Se pleacă de la presiunea şi temperatura din sistem, $P$ (atm) şi $T(K)$, şi de la valorile următoarelor patru caracteristici ale fiecărui gaz: coordonatele critice $P_c$, $V_c$ şi $T_c$ în atm, cm³/mol şi $K$, împreună cu temperatura de fierbere $T_f$ (K).

Se calculează mărimile adimensionale $z_c$, $\alpha_c$, $P_r$ şi $T_r$ (factor critic de compresibilitate, criteriu Riedel cf. [7], presiune redusă şi temperatură redusă) cu relaţiile:

$$P_r = P/P_c \tag{1}$$

$$T_r = T/T_c \tag{2}$$

$$\alpha_c = 0{,}9076\ [1 + T_f(T_c - T_f)^{-1} \ln P_c] \tag{3}$$

$$z_c = P_c V_c/82{,}06\ T_c \tag{4}$$

Din aceste mărimi se calculează constantele de material $A$, $B$, $C$, $D$ ale ecuaţiei de stare, factorul de compresibilitate limită $z_b$ şi cel corectat $z_a$:

$$B = 2/(\alpha_c + 1) \tag{5}$$

$$A = (1 - B)^3 \tag{6}$$

$$C = (1 - B)^2\ (B - 1/4) \tag{7}$$

$$D = (1 - B)/2 \tag{8}$$

$$z_b = 0{,}1 + B \tag{9}$$

$$z_a = \begin{cases} z_c & T_r \leqslant 1 \quad (10a) \\ z_b(z_c/z_b)^{1/T_r}, & T_r > 1 \quad (10b) \end{cases}$$

mărimile intermediare $F$ şi $H$:

$$F = 2(D - B) \tag{11}$$

$$H = C + (D - B)^2 \tag{12}$$

și apoi coeficienții $C_0$, $C_1$, $C_2$ ai ecuației algebrice de gradul 3 în $x$:*)

$$x^3 + C_2x^2 + C_1x + C_0 = 0$$

anume:

$$C_0 = -HT_r/P_r \tag{13}$$

$$C_1 = H + (A/T_r - FT_r)/P_r \tag{14}$$

$$C_2 = F - T_r/P_r \tag{15}$$

după care se calculează expresiile $E_1$, $E_2$, $E_3$, reprezentînd:

$$E_1 = C_2^2 - 3C_1 \tag{16}$$

$$E_2 = -C_2 + \sqrt{E_1} \tag{17}$$

$$E_3 = f(E_2/3) \tag{18}$$

unde $f$ este funcția:

$$f(x) = x^3 + C_2x^2 + C_1x + C_o \tag{19}$$

Separarea rădăcinii superioare a ecuației $f(x) = 0$ se efectuează după semnul expresiilor $E_i$, conform tabelului 1, în care $L$, $M'$ reprezintă limitele inferioară și superioară a rădăcinii $X$ (cea mai mare dintre rădăcini).

**Tabelul 1**

SEPARAREA RĂDĂCINII $X$

/: nu se mai efectuează calculul: — : $< 0$; + : $> 0$

| Caz | $E_1$ | $E_2$ | $E_3$ | $L$ | $M'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | / | / | 0 | ∞ |
| 2 | 0,+ | 0,/ | / | | |
| 3 | | + | — | $E_2$ | |
| 4 | | | 0 | /* | |
| 5 | | | + | 0 | $E_2$ |

* limitele $L$, $M'$ nu se mai calculează, deoarece rădăcina căutată este chiar $X = E_2$.

Deoarece pentru calculator este necesară o limită superioară finită, în primele trei cazuri este necesară restrîngerea intervalului prin trecere de la $M'$ la o nouă valoare $M$, finită. Avînd în vedere că în intervalul $(L, M')$ funcția $f(x)$ este crescătoare, mărimea $M$ se obține prin dublări succesive ale argumentului funcției $f$ pînă ce rezultă o valoare pozitivă a funcției, acestei valori corespunzîndu-i argumentul $M$. Ca punct de plecare pentru argument, $m_0$, se ia limita inferioară $L$ (cazul 3) sau o valoare pozitivă arbitrară, de exemplu

$$m_0 = 1,$$

dacă $L = 0$ (cazurile 1, 2). Notînd cu indicele $i = 0, 1, 2, \cdots$ indicele argumentului și funcției, algoritmul de trecere la o limită superioară finită este:

$$m_i = 2m_{i-1},\ v_i = f(m_i);\ M = m_n;\ v_{n-1} < 0 < v_n$$

Desigur, dacă la o treaptă se obține $v_i = 0$, rezultă direct $X = m_i$.

După ce rădăcina $X$ a fost încadrată între două limite finite $L$, $M$ (în cazul 5, $M = M'$), se obține valoarea $X$ cu orice precizie dorită printr-o metodă standard; cea mai adecvată este metoda înjumătățirii, deoarece în intervalul $(L, M)$ funcția este crescătoare și are valori: negativă în capătul inferior al intervalului, respectiv pozitivă în capătul superior.

Din $X$ se obține apoi logaritmul coeficientului de fugacitate, calculînd mai înainte mărimile intermediare $G$, $I$, $E$:

$$G = \sqrt{|C|} \tag{20}$$

$$I = X + D - B \tag{21}$$

$$E = \begin{cases} (0{,}5/G)\ \ln\ [(I+G)/(I-G)], & C < 0 \quad (22a) \\ 1/I, & C = 0 \quad (22b) \\ (1/G)\ \text{arc tg}\ (G/I), & C > 0 \quad (22c) \end{cases}$$

$$\ln \varphi = AE/T_r^2 + (X - B + z_a)P_r/T_r - 1 - \ln(XP_r/T_r) \tag{23}$$

În afară de $\ln \varphi$, necesar calculului echilibrului chimic, se mai pot calcula factorul de compresibilitate $z$, volumul $V$, volumul redus $V_r$ sau fugacitatea gazului pur, $f_p$:

$$z = X - B + z_a;\ V = 82{,}06zT/P;\ V_r = V/V_c; \tag{24}$$

$$f_p = P \cdot \exp\ (\ln\ \varphi)$$

Pe baza algoritmului expus s-a elaborat un program de calcul în limbaj FORTRAN sub forma unei proceduri „Himpan" cu 80 instrucțiuni, care calculează coeficienții de fugacitate ai gazelor pure, la orice $T$ și $P$.

## Calculul echilibrului chimic la presiuni înalte

În timp ce programele uzuale de calcul al echilibrului permit numai tratarea gazului ca un amestec ideal de gaze perfecte, procedura „Himpan" permite să se țină cont de neidealitățile participanților gazoși la reacție, putînd fi utilizată ca subrutină a unui program general de calcul al echilibrului chimic, atît pentru programe ce operează prin rezolvarea sistemului neliniar de ecuații de echilibru (de tip $K = \Pi f^{\nu}$, cu $f$ — fugacități și $\nu$ — coeficienți stoechiometrici) cît și pentru programe la care se minimizează entalpia liberă totală a sistemului.

Trecerea de la dependențele $\varphi_i$ $(P, T)$ pentru componenții puri la dependențele $\gamma_i$ $(P, T, \vec{X})$, în care $\vec{X}$ este compoziția sistemului (reprezentată printr-un ansamblu de $N$ fracții molare $x_1$, $x_2$ $\cdots$, $x_j \cdots$, $x_N$ ale componenților cu indice $j \in [1, N]$) iar $\gamma_i$ este coeficientul de fugacitate al componentului $i$ în amestecul de gaze, s-a efectuat cu regula lui Lewis & Randall [8].

$$\gamma_i(P, T, \vec{X}) = \varphi_i(P, T) \tag{25a},$$

* ecuația reprezintă transformarea ecuației echivalente în $U$ $(U = x - B)$ numerotată (13) în [5].

Tabelul 2

FUGACITĂȚI ȘI COMPOZIȚII DE ECHILIBRU LA SINTEZA METANOLULUI
600°K

A. logaritmul coeficientului de fugacitate, la $\gamma, \times 1000$;
B. fracție molară, x, $\times 1000$

| Component / Presiune, atm. | | $CH_3OH$ | CO | $H_2$ | $CO_2$ | $H_2O$ | $CH_2O$ | HCOOH | $HCOOCH_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | A | −358 | 38 | 35 | −26 | −280 | −80 | −693 | −356 |
| | B | 148 | 284 | 568 | 0,04 | $6.10^{-4}$ | 0,080 | $2,10^{-7}$ | 0,026 |
| 150 | A | −524 | 57 | 53 | −34 | −558 | −115 | −1053 | −519 |
| | B | 265 | 245 | 490 | | | | | |
| 200 | A | −670 | 76 | 70 | −41 | −830 | −148 | −1311 | −655 |
| | B | 363 | 212 | 424 | 0,011 | $4.10^{-5}$ | 0,11 | $10^{-6}$ | 0,003 |
| 300 | A | −895 | 116 | 105 | −46 | −1207 | −202 | −1674 | −849 |
| | B | 516 | 161 | 323 | 0,018 | $10^{-3}$ | 0,1 | $10^{-3}$ | 0,028 |
| 350 | A | −979 | 136 | 123 | −46 | −1348 | −224 | −1812 | −918 |
| | B | 570 | 143 | 286 | 0,023 | $10^{-3}$ | 0,099 | $10^{-3}$ | 0,18 |

ca și în programul [2] pentru presiuni „moderat înalte". În acest procedeu de calcul, contribuția $g_i$ a unui participant $i$ la entalpia liberă totală a sistemului va fi:

$$g_i = n_i\,[\Delta^f G_i^0(T) + RT \ln x_i + RT \ln P + RT \ln \varphi_i(P, T)] \tag{25b}$$

cu $\Delta^f G_i^0$ — entalpia standard de formare a componentului $i$. Utilizarea procedeului Lewis & Randall permite [9] evitarea folosirii regulilor de amestecare, al căror grad de valabilitate poate varia mult de la un caz la altul.

Rezultatele următoare au fost obținute pe un calculator Felix C 256, utilizînd programul general de calcul al echilibrului chimic descris în [10], la care s-a adăugat subrutina Himpan descrisă mai sus, împreună cu subrutina Lewran descrisă în [2], care introduce cei doi termeni corectivi (în $P$ și $\varphi$) din ecuația (25b).

Pentru testare a fost ales sistemul de sinteză a metanolului la presiuni înalte (100, 150, 200, 300 și 350 atm; 600°K), dintr-un amestec: 2 : 1 de $H_2$ și CO, cu reacția principală

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \tag{26}$$

Calculele preliminare au arătat că pe lista de componenți nu pot fi incluse toate substanțele cu entalpie liberă de formare suficient de mică și care conțin C, H și O, deoarece procesul decurge catalitic în practică, neobținîndu-se mai mult de 5% produși secundari de reacție [11], în timp ce calculele de echilibru cu participarea metanului, eterului dimetilic sau etanolului duc la amestecuri finale cu peste 40% $CH_4$, peste 50% $CH_3OCH_3$ respectiv peste 60% $C_2H_5OH$. De aceea s-a admis că în procesul sintezei catalitice nu se rup legături C—O și nu se formează legături C—C, catalizatorul favorizînd numai hidrogenarea dar nu și cracarea sau deshidratarea. Componenții luați în considerare au fost astfel următorii: C (solid), $H_2$, $H_2O$, CO, $CO_2$, $CH_3OH$, $CH_2O$, HCOOH și formiat de metil $HCOOCH_3$. Caracteristicile input ale celor opt substanțe gazoase ($P_c$, $V_c$, $T_c$, $T_f$) au fost publicate în [5].

**Rezultate**

În tabelul 2 se prezintă coeficienții de fugacitate $\varphi_i$ și fracțiile molare de echilibru $x_i$ ale celor 8 componenți gazoși, $i \in [1, 8]$, pentru cele 5 presiuni. Nu se formează $C$ solid. Componenții majoritari sînt reactanții CO și $H_2$ împreună cu produsul reacției principale (26) — metanolul, în timp ce cei 5 produși secundari de reacție (CO, $H_2O$, $CH_2O$, HCOOH și $HCOOCH_3$) considerați împreună nu depășesc 0,12% din total. Odată cu creșterea presiunii crește proporția de metanol și scade cea a reactanților neconsumați. Toate aceste concluzii concordă calitativ cu experiența.

În tabelul 2 sînt incluși de asemenea coeficienții de fugacitate ai componenților. Se observă că aceștia diferă mult de 1. De aceea concentrațiile reale vor fi net diferite față de cele obținute la considerarea amestecului de reacție ca un amestec ideal de gaze perfecte. O tratare cantitativă a abaterilor de la idealitate poate fi obținută comparînd valorile constantelor de echilibru $K_f$ (în fugacități) și $K_p$ (în presiuni parțiale) ale reacției (26). Cele două constante se definesc prin:

$$K_f = f(CH_3OH)/f(CO)\,f^2(H_2);\quad K_p = p(CH_3OH)/p(CO)\,p^2(H_2) \tag{27},$$

așa încît cele două constante sînt legate prin relația:

$$K_f = K_p K_\gamma \tag{28}$$

în care $K_\gamma$ este coeficientul de corecție al constantei de echilibru:

$$K_\gamma = \gamma(CH_3OH)/\gamma(CO)\gamma^2(H_2) \tag{29}$$

iar $K_p$ se obține din relația:

$$K_p = P^{-2} \cdot x(CH_3OH)/x(CO)\,x^2(H_2) \tag{30}$$

Din datele tabelului 2 se calculează succesiv $K_p$, $K_\gamma$, $K_f$ cu relațiile (30), (29) și (28c). Variația acestor trei mărimi cu presiunea este prezentată în tabelul 3.

Din datele tabelului se observă că:

a) mărimea $K_f$ rămîne practic constantă, invariabilă cu presiunea, ceea ce concordă cu sensul fizic al mărimii $K_f$ — constantă „termodinamică" sau „adevărată" de echilibru:

$$\text{I)}\ \lg K_f = -3{,}997 \pm 0{,}003,$$

în timp ce Korobov și Frost [12] găsesc la 600°K, pe cale termodinamică (direct din entalpii libere de formare, dar cu alt set de date termochimice):

$$\text{II)}\ \lg K_f = -3{,}956,$$

iar din entalpiile libere de formare utilizate în această lucrare se găsește:

$$(RT \lg K_f = \Delta^f G^0(CO,\ G,\ 600K) + 2\Delta^f G^0(H_2,\ G,\ 600K) -$$

$$- \Delta^f G^0(CH_3OH,\ G,\ 600K):$$

$$\text{III)}\ \lg K_f = -3{,}992.$$

Concordanța valorilor *I* și *III* confirmă că metoda de calcul prin aproximații succesive a echilibrului chimic utilizată în lucrarea de față prezintă o convergență suficient de bună, iar concordanța valorilor *II* cu *I* sau *III* este o garanție a valabilității datelor termochimice care au stat la baza calculului.

b) mărimea $K_\gamma$ variază destul de mult cu presiunea: creșterea presiunii de la 0 la 350 atm reduce $K_\gamma$ de la 1 la 0,26 — de aproape 4 ori. Aceeași mărime a fost calculată la diferite presiuni și temperaturi de Ewell [13], utilizînd același model Lewis & Randall și valorile $\gamma$ din diagrama generalizată $\varphi(P_r,\ T_r)$. Valorile $K_\gamma$ ale lui Ewell la 600K și cele 5 presiuni din tabelul 3 sînt, în ordine: 0,68; 0,54; 0,46; 0,32 și 0,28; aceste valori sînt în mod constant ceva mai mari decît cele calculate în tabelul 3 (cu 7÷9%); discordanța este explicabilă prin faptul că metoda diagramei generalizate nu ține cont decît de 2 caracteristici ale gazului ($P_c$, $T_c$) în loc de 4 ($P_c$, $T_c$, $V_c$, $T_f$) ca metoda Himpan prezentată aici, ca și prin lipsa de precizie cauzată de aplicarea succesivă a interpolărilor grafice (diagrama $\varphi(P_r,\ T_r)$ ca și diagrama $K_\gamma$ ($P$, $T$) construită de Ewell).

c) mărimea $K_p$ diferă sensibil de $K_f$ (conform relației (28), cu $K_\gamma$ mult diferit de 1) și variază cu $P$ de circa 2,5 ori în intervalul 100—350 atm (sau de circa 4 ori în intervalul 0—350 atm, avînd în vedere că la presiuni scăzute $K_\gamma = 1$ iar $K_p = K_f$).

Mărirea presiunii duce la creșterea $K_p$ (și deci la o îmbunătățire mai rapidă a randamentului sintezei decît în cazul echilibrului chimic ideal). Calculul pentru sistemul „ideal", la care $\gamma_i = 1$ și $K_p = K_f$, duce în cazul unei compoziții inițiale $CO : H_2 = 2 : 1$ la fracțiile molare $x_I$ de metanol din a 6-a linie a tabelului 3. Se observă că $x_I$ este sistematic mai mic decît $x_R$ (fracția molară a $CH_3OH$ obținută din calculul pentru sistemul real, prezentată în a 5-a linie a tabelului 3 și corespunzînd valorilor din coloana 3 și liniile *B* ale tabelului 2).

O caracteristică cu utilitate tehnologică imediată este selectivitatea $S$ a sintezei, definită prin mărimea

$$S = \lg [x/(1 - x)] \qquad (31),$$

în care $x$ este fracția molară de metanol. În coloanele 6 și 7 ale tabelului 4 se prezintă selectivitățile corespunzătoare sistemului real și ideal. Se observă că diferența celor două selectivități crește pe măsura creșterii presiunii.

Compararea cu datele experimentale este relativ dificilă, acestea fiind foarte disperse (Gonikberg [14]) și referindu-se în general la alte valori ($P$, $T$). La 100 atm există posibilitatea comparării cu datele experimentale ale lui Eguchi [15], referitoare la 250, 300, 350 și 400°C, care a obținut valori $x_E$ experimentale ale metanolului (×1000) de 691, 383, 136 și 32. Calculînd $S_E$ cu rel. (31) se găsește o dependență aproximativ liniară $S_E(t)$ (valori $S_E \cdot 1000$: 349, —207, —803 și —1486), ceea ce permite o bună interpolare la 326,85°C (600K): interpolarea liniară $S_E(t)$ între 300 și 350°C duce la $S_E = -0{,}527$ în timp ce interpolarea după parabola cubică $S_E = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3$ duce la $S_E(600K) = -0{,}519$. În ambele versiuni, datele experimentale sînt mai bine satisfăcute de modelul real Himpan ($S_R = -0{,}760$) decît de modelul ideal ($S_I = -0{,}926$).

## Concluzii

Pe baza ecuației de stare universale a gazelor stabilită prealabil [5], a fost elaborat un algoritm și o procedură Fortran pentru calcularea coeficientului de fugacitate a oricărui gaz de orice temperatură și presiune, plecînd de la temperatura de fierbere și de la coordonatele critice.

Această procedură, integrabilă în orice fel de program de calcul al compoziției de echilibru în sisteme gazoase cu reacții chimice multiple (inclusiv cu formarea unei faze condensate) a fost utilizată, împreună cu un program de calcul al echilibrului descris în [10], la calculul compoziției de echilibru în gaze la presiuni înalte. Trecerea de la fugacități ale gazelor pure la fugacități ale componenților din amestec s-a efectuat pe baza regulei Lewis & Randall.

În acest fel s-a obținut pentru prima dată un program de calcul adecvat echilibrelor chimice în gaze la presiuni de ordinul sutelor de atmosfere, depășindu-se o etapă precedentă [2] în care autorii au propus o metodă de calcul pentru echilibre chimice în gaze la densități sub jumătate din densitatea critică, metodă bazată pe o ecuație virială de stare și care per-

**Tabelul 3**

ECHILIBRUL CHIMIC LA SINTEZA METANOLULUI

| Presiune, atm. | 100 | 150 | 200 | 300 | 350 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1000 ln $K$ | −202 | −298 | −386 | −530 | −591 |
| 1000 ln ($K_p$, atm$^{-2}$) | −3791 | −3700 | −3624 | −3468 | −3402 |
| 1000 ln ($K_f$, atm$^{-2}$) | −3993 | −3998 | −4010 | −3998 | −3993 |
| 1000 $x_R$ | 148 | 265,5 | 363 | 516 | 570 |
| 1000 $x_I$ | 106 | 182,3 | 250 | 356 | 397 |
| 1000 $S_R$ | −760 | −444 | −244 | 27 | 122 |
| 1000 $S_I$ | −926 | −652 | −477 | −258 | −182 |

mitea să se țină cont de neidealitățile gazelor doar în domeniul presiunilor „moderat înalte" (zeci de atmosfere).

Testarea programului pe procesul tehnologic de sinteză catalitică a metanolului din oxid de carbon și hidrogen (1 : 2) a implicat o modelare a efectului catalitic, prin alegerea ca componenți numai a substanțelor ce se pot forma prin hidrogenare, substanțe lipsite de legături carbon—carbon, care nu conțin oxigen eteric și care nu conțin atomi de carbon nelegați de oxigen. La 600K și cinci presiuni între 100 și 350 atm rezultă din calcul că produșii secundari nu depășesc o fracțiune de procent, iar randamentul crește cu creșterea presiunii. Constantele de echilibru termodinamice diferă mult de constantele de echilibru în presiuni parțiale (deoarece atît coeficienții de fugacitate cît și termenul de corecție $K\gamma$ diferă mult de 1), diferența variind puternic cu presiunea, așa încît rezultatele calculului compoziției de echilibru în acest model sînt mult diferite de rezultatele unui calcul „clasic" în care echilibrul chimic este tratat ca ideal. Diferențele, discutate cantitativ în termeni de selectivitate, se accentuează pe măsura creșterii presiunii.

Compoziția calculată cu ajutorul subrutinei Himpen este apropiată de cea calculată din diagrama generalizată a coeficienților de fugacitate și de cea măsurată experimental, în timp ce compoziția calculată pe baza comportării ideale a gazelor diferă mult de cele precedente.

**Bibliografie**


1. REID, R., SHERWOOD, T., „The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York, 1966.
2. GEANĂ, D., DANEȘ, F. E., Bul. Inst. Politehnic (București), **40**, nr. 3, 1978, p. 31.
3. MASON, E., SPURLING, T., „The Virial Equation of State", Pergamon, New York, 1969.
4. HOUGEN, O., WATSON, K., RAGATZ, R., „Chemical Process Principles", Wiley, New York, 1966.
5. DANEȘ, F. E., GEANĂ, D., Bul. Inst. Politehnic (București), în curs de apariție.
6. HIMPAN, J., Monatsh. Chem., **86**, 1955, p. 289.
7. RIEDEL, L., Chem. Ing. Tech., **26**, 1954, p. 83.
8. LEWIS. G., RANDALL, M., „Thermodynamics", McGraw-Hill, New York, 1961.
9. (HECHT, G., red.) „Berechnung thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten", Dt. Vlg. f. Grundstoffind., Leipzig, 1966.
10. GEANĂ, D., Rev. Chim., **28**, 1977, p. 1058; **29**, 1978, p. 1171.
11. OST, H., RASSOW, B., Lehrbuch der chemischen Technologie. Barth, Leipzig, 1965.
12. KOROBOV, V. V., FROST, A. V., Svobodnye energii organiceskih soedineniy, Izd. Akad. Nauk, Moscova, 1950.
13. EWELL, R., Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 147.
14. GONIKBERG, M., L'équilibre chimique et les vitesses des réactions sous hautes pressions, Mir, Moscova, 1974.
15. EGUCHI, T., Trans. Chem. Eng., Congr. World Power Conf., 3, 1937, p. 509.


* * *

# brevet

## PROCEDEU DE OBȚINERE A 4-SULFANILAMIDO-5-METOXI-6-CLORPIRIMIDINEI

**BREVET R.S.R. nr. 63432**

Invenția se referă la un procedeu de preparare a 4-sulfanilamido-5-metoxi-6-clorpirimidinei intermediar în sinteza 4-sulfanilamido-5,6-dimetoxipirimidinei, medicament sulfonamidic ultraretard cu spectru larg de acțiune.

Procedeul asigură un randament sporit prin aceea că folosește un raport molar între 4,6-diclor-5-metoxipirimidină și sulfanilamidă sodică de 1 : 2,2 și un timp de perfectare a reacției de o oră, utilizează o cantitate de apă caldă pentru dizolvarea reziduului de la distilarea dimetilformamidei, astfel aleasă încît să realizeze o soluție omogenă de circa 10% sulfanilamidă, tratează filtratul apos de la îndepărtarea sulfanilamidei, cu cărbune decolorant, cu sulfit de sodiu ca reducător și cu un alcanol inferior ca solvent, într-un volum reprezentînd 10% din volumul soluției, folosește pentru precipitarea produsului finit din sarea sodică acidularea soluției cu acid clorhidric pînă la *p*H 4 — 5.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— scurtează timpul de reacție de 2 — 3 ori, reducînd considerabil cantitatea de produși secundari formați;

— micșorează cantitatea de 4-sulfanilamido-5-metoxi-6-clorpirimidină antrenată de sulfanilamida precipitată;

— îmbunătățește calitatea produsului finit, evitînd o operațiune separată de recristalizare, prin micșorarea solubilității sulfanilamidei în filtrat și tratarea acestuia cu cărbune, reducător anorganic și un solvent miscibil cu apa pentru dizolvarea selectivă a rășinilor, înainte de precipitarea produsului;

— reduce consumul specific de sulfanilamidă prin aceea că, datorită formării prin sinteză a unei cantități mai mici de rășini și precipitării dintr-o soluție mai diluată, sulfanilamida rezultă suficient de pură pentru a putea fi transformată în sare sodică și recirculată;

— ridică randamentul în produs pur cu 15 — 20%.


Dosar nr.: 77819 Int. Cl.[2]: C 07.D 329/44

Data înregistrării: 25.02.1974 Titular: Întreprinderea de

Data publicării: 30.01.1978 medicamente-București.

ION CURIEVICI
VALERIU NAGACEVSCHI

# Modelul matematic hidraulic al unui taler în regim dinamic

D.C. 66.048.001.57

**A mathematic model of a balance in a dynamic regime is presented, being studied from the hydraulic point of view. The model permits the evaluation of the delay in the flow of the liquid on the plate and of the stock value of the plate, when a disturbance in the hydraulic process of the distillation column appears. In this case the fluctuation of the liquid approaches an exponential value which also renders obvious the time constant of the plate.**

După cum se cunoaşte, la o coloană de distilare cu talere cu clopote se menţine pe fiecare taler o cantitate de lichid, numită zestrea talerului. Fluxul de lichid care coboară de pe taler este influenţat în curgere, atît de parametrii tehnologici ai coloanei (debit de alimentare, raţia de reflux etc.), cît şi de dimensiunile geometrice şi caracteristicile constructive ale talerului, adică implicit de zestrea talerului. În regim dinamic, variaţia din diverse motive a zestrei talerului determină, prin fenomene de hidraulică, variaţii şi întîrzieri pe fluxul de lichid ce deversează de pe taler, cît şi variaţii ale căderii de presiune pe taler.

## Modelul matematic

Curgerea lichidului de pe taler se face prin deversare peste un prag (deversor), (fig. 1)

Relaţiile care corelează în regim static diversele mărimi geometrice ale talerului cu zestrea de lichid, $U$, şi fluxul de lichid, $L_j$, sînt: [1]

$$U = \left(\frac{\pi D_c^2}{4} - A_{dev}\right)\left(h_w + h_{ow} + \frac{\Delta}{2}\right) \qquad (I)$$

$$h_{ow} = 0{,}00283\, F_w \left(\frac{L_j}{l_w}\right)^{0{,}667} \qquad (II)$$

$$L_j = 4748\, c_d\, w_a\, \frac{\gamma}{1+\gamma}\left(\frac{\Delta}{n \cdot c_v}\right)^{1/2}\left[1{,}6\,\frac{\Delta}{n \cdot c_v} + 3\left(h_w + h_{ow} + \frac{\Delta}{2}\right) + \frac{0{,}3 h_{sk}}{\gamma}\right] \qquad (III)$$

Relaţia (III) este valabilă pentru o dispunere hexagonală a clopotelor pe taler şi pentru valoarea raportului dintre diametrul tubului de vapori şi diametrul clopotului egal cu 0,7.

În aceste relaţii de bază intervin următoarele mărimi definite prin formule:

— factorii de corecţie $F_w$, $c_d$, $c_v$

$$F_w = a_i P^3 + b_i P^2 + c_i P + d_i \qquad (IV)$$

unde: $i = 1 \ldots 6$, funcţie de valoarea raportului $\frac{l_w}{D_c}$; astfel

| $l_w/D_c$ | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

$$P = \ln\left(\frac{L_j}{l_w^{2,5}}\right)$$

unde:

$$c_d = a_7 Q^3 + b_7 Q^2 + c_7 Q + d_7 \qquad (V)$$

$$Q = \frac{L_j}{w_a}$$

$$c_v = a_i Q^3 + b_i Q^2 + c_i Q + d_i \qquad (VI)$$

unde: $i = 8 \ldots 13$, funcţie de valoarea expresiei $E = \frac{4V_j}{\pi D_c^2}(\rho_v)^{1/2}$; astfel

| E | 0,6 | 1,0 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| i | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |

$a_i$, $b_i$, $c_i$, $d_i$ — coeficienţi polinomiali. Aceşti coeficienţi au fost determinaţi prin metoda celor mai mici pătrate din curbe reprezentînd date experimentale [1], [2]. Valorile acestor coeficienţi pentru relaţiile (IV), (V), (VI), (XIII) şi (XVI) sînt

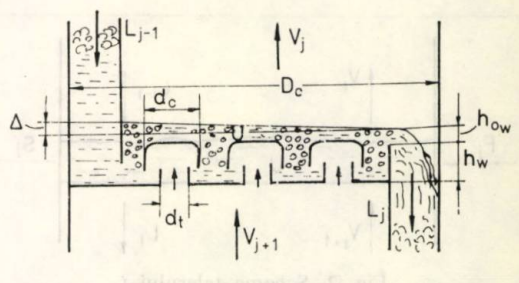



Fig. 1. Curgerea lichidului pe un taler $j$.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR $a_i$, $b_i$, $c_i$, $d_i$ PENTRU RELAȚIILE (IV), (V), (VI), (XIII), (XVI)

| $i$ | $a_i$ | $b_i$ | $c_i$ | $d_i$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $2{,}4464 \cdot 10^{-3}$ | $-2{,}12865 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}7327 \cdot 10^{-2}$ | 0,99899 |
| 2 | $3{,}0724 \cdot 10^{-3}$ | $-1{,}77500 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}07325 \cdot 10^{-2}$ | 0,996205 |
| 3 | $4{,}4367 \cdot 10^{-3}$ | $-2{,}3576 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}6602 \cdot 10^{-2}$ | 1,0009 |
| 4 | $4{,}5688 \cdot 10^{-3}$ | $-2{,}13174 \cdot 10^{-2}$ | $3{,}2488 \cdot 10^{-2}$ | 1,0035 |
| 5 | $7{,}0719 \cdot 10^{-3}$ | $-3{,}2814 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}6670 \cdot 10^{-2}$ | 1,0058 |
| 6 | $1{,}1205 \cdot 10^{-2}$ | $-5{,}4618 \cdot 10^{-2}$ | $7{,}6669 \cdot 10^{-2}$ | 1,0150 |
| 7 | $2{,}6323 \cdot 10^{-5}$ | $-2{,}6014 \cdot 10^{-3}$ | $8{,}8479 \cdot 10^{-2}$ | $0{,}68057 \cdot 10^{-1}$ |
| 8 | $-3{,}8853 \cdot 10^{-7}$ | $-1{,}2455 \cdot 10^{-7}$ | $9{,}4032 \cdot 10^{-3}$ | 0,51387 |
| 9 | $-5{,}8277 \cdot 10^{-7}$ | $7{,}3942 \cdot 10^{-6}$ | $6{,}6611 \cdot 10^{-3}$ | 0,68400 |
| 10 | $1{,}5268 \cdot 10^{-7}$ | $-1{,}9432 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}1162 \cdot 10^{-3}$ | 0,85829 |
| 11 | $-2{,}2001 \cdot 10^{-8}$ | $3{,}5280 \cdot 10^{-6}$ | $6{,}9333 \cdot 10^{-4}$ | 0,95748 |
| 12 | $1{,}0386 \cdot 10^{-7}$ | $-3{,}8280 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}1226 \cdot 10^{-3}$ | 1,06426 |
| 13 | $1{,}3326 \cdot 10^{-7}$ | $2{,}9577 \cdot 10^{-6}$ | $-4{,}4790 \cdot 10^{-3}$ | 1,25652 |
| 14 | $-1{,}2037$ | 5,16746 | 7,67120 | 4,36829 |
| 15 | $-2{,}4313 \cdot 10^{-2}$ | 0,16843 | $-0{,}41860$ | 0,99713 |

date în tabelul 1. Precizia aproximării polinomiale după curbele din grafice este în medie sub 1%, datele de mai sus putînd fi recomandate spre folosință în calcule analitice.

— relațiile pentru $\gamma$ și $w_a$:

$$\gamma = \frac{l_c}{d_c} \tag{VII}$$

$$w_a = \frac{D_c + l_w}{2} \tag{VIII}$$

Celelalte mărimi sînt variabile ($U$, $h_{ow}$, $\Delta$, $L_j$), sau constante constructive ale talerului $D_c$, $d_c$, $d_t$ etc.

În regim dinamic, pentru un taler general al unei coloane cu posibilități de alimentare multiplă și extrageri laterale (fig. 2), variația zestrei talerului în timp, conform bilanțului de masă este:

$$\frac{\mathrm{d}(U\rho_1)}{\mathrm{d}t} = \rho_1(L_{j-1} + F_j - L_j - S_j) + \rho_v (V_{j+1} - V_j) \quad \text{sau}$$

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = L_{j-1} + F_j - L_j - S_j + \frac{\rho_v}{\rho_1}(V_{j+1} - V_j) \tag{IX}$$

Apare evident că variabila $L_j$ din ecuația diferențială (IX) este condiționată și de ecuațiile algebrice (I), (II), (III), sistemul de ecuații astfel alcătuit permițînd soluționarea pentru regim dinamic a variabilelor interesate, $U$, $L_j$, $h_{ow}$, $\Delta$.

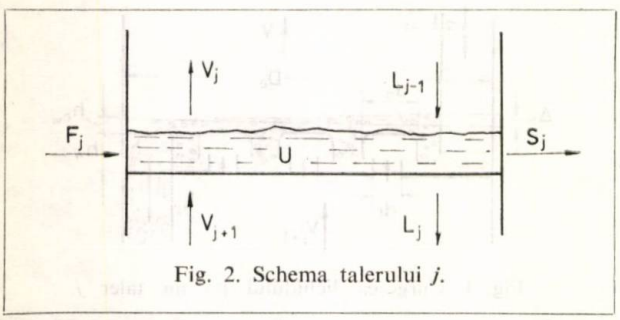



Fig. 2. Schema talerului $j$.

În ceea ce privește căderea de presiune pe talerul cu clopote, aceasta se poate defini ca o sumă de căderi de presiune, [1]:

$$\Delta H_{\max} = \rho_1 (h_{rc} + h_{so} + h_{ds}) \tag{X}$$

$$\Delta H_{\min} = \rho_1 (h_{rc} + h_{so} + \beta h_{ds}) \tag{XI}$$

unde:

$$h_{rc} = 0{,}2734\ k_c \frac{\rho_v}{\rho_1} \left(\frac{V_j}{A_r}\right)^2 \tag{XII}$$

pentru care:

$$k_c = a_{14} R^3 + b_{14} R^2 + c_{14} R + d_{14} \tag{XIII}$$

$$R = \frac{A_a}{A_r} \quad A_a = \frac{\pi d_t^2}{4} n_1 \quad A_r = \frac{\pi (d_c^2 - d_t^2)}{4} n_1$$

$$h_{sc} = 0{,}7718 \left(\frac{\rho_r}{\rho_1 - \rho_r}\right)^{0{,}33} \left(h_s \frac{V_j}{A_s}\right)^{0{,}67} \tag{XIV}$$

pentru care

$$A_s = A_s' n_1$$

$$h_{ds} = h_{ss} + h_{ow} + \frac{\Delta}{2} \tag{XV}$$

$$\beta = a_{15} G^3 + b_{15} G^2 + c_{15} G + d_{15} \tag{XVI}$$

unde

$$G = \frac{V_j}{\frac{\pi D_c^2}{4} - 2A_{\mathrm{dev}}} (\rho_r)^{1/2}$$

Din relațiile prezentate reiese că variabilele de tip hidraulic, $h_{ow}$ și $\Delta$, influențează căderea totală de presiune pe taler, $\Delta H$, deoarece constituie o parte componentă a căderii de presiune dinamice, $h_{ds}$.

Modelul matematic hidraulic al talerului astfel alcătuit (ecuațiile (I), (II), (III), (IX), (X), (XI), cît și ecuațiile aferente) a stat la baza unui program scris în FORTRAN. Soluționarea dinamică a sistemului de ecuații se face pe calculator după metoda de integrare Runge-Kutta.

*Exemplu*

Programul conceput a fost testat, spre exemplificare, pentru un taler dat (constructiv și tehnologic) al unei coloane de distilare, urmărindu-se influența hidraulicii talerului asupra dinamicii acestuia și a căderilor de presiune pe taler.

Talerul ales are următoarele caracteristici constructive:

$D_c = 3{,}084$ m, $l_w = 2{,}164$ m, $A_{dev} = 0{,}687$ m$^2$, $h_w =$

$= 0{,}0762$ m, $n_1 = 300$, $n = 18$,

$d_c = 0{,}1016$ m, $l_c = 0{,}0508$ m, $h_{sk} = 0{,}0254$ m, $d_t = 0{,}0635$ m,

$h_s = 0{,}0032$ m, $h_{ss} = 0{,}0159$ m, $A'_s = 0{,}00524$ m$^2$.

Parametrii tehnologici ai talerului sînt:

$L_{j-1} = 17{,}53$ m$^3$/h, $L_j = 24{,}53$ m$^3$/h, $V_j = 15596{,}9$ m$^3$/h,

$V_{j+1} = 15596{,}9$ m$^3$/h, $F_j = 8{,}0$ m$^3$/h, $S_j = 1{,}0$ m$^3$/h

$\rho_l = 832{,}97$ kg/m$^3$, $\rho_v = 2{,}691$ kg/m$^3$, $U = 0{,}627$ m$^3$.

Ca rezultat al rulării programului s-a obținut variația în timp a mărimilor $U$, $L_j$, $h_{ow}$, $\Delta$, procesul stabilizîndu-se la o stare staționară corespunzătoare valorilor:

$U = 0{,}638$ m$^3$, $L_j = 24{,}50$ m$^3$/h, $h_{ow} = 0{,}0145$ m, $\Delta =$

$= 0{,}0116$ m, $\Delta H_{min} = 31{,}3$ mm $H_2O$, $\Delta H_{max} = 36{,}4$ mm $H_2O$.

În această stare, la un anumit moment, s-a modificat perturbator, în treaptă, debitul $L_{j-1}$ prin majorare cu 20%. După încheierea procesului tranzitoriu de pe taler, noul regim staționar s-a stabilizat pentru valorile:

$U = 0{,}6501$ m$^3$, $L_j = 28{,}005$ m$^3$/h, $h_{ow} = 0{,}0159$ m,

$\Delta = 0{,}0125$ m, $\Delta H_{min} = 32{,}3$ mm $H_2O$, $\Delta H_{max} = 37{,}9$ mm $H_2O$.

Similar, s-au repetat perturbațiile în treaptă la alte valori ale debitului $L_{j-1}$ și s-au obținut, prin rularea programului, valorile parametrilor interesați în noul regim staționar.

Din analiza datelor obținute s-a observat că toate variabilele cercetate se modifică în procesul tranzitoriu după o funcție exponențială. Neliniaritatea introdusă prin ecuațiile algebrice (I), (II), (III) este puternic estompată în dinamica mărimilor urmărite. Astfel, de exemplu, se poate aproxima variația debitului $L_j$, cu o precizie suficientă (sub 0,1%), prin relația:

$$L_j = L_j^{st}\,(1 - \alpha e^{-t/T}) \qquad \text{(XVII)}$$

unde:

$$\alpha = 1 - \frac{L_j^0}{L_j^{st}}$$

$T$ este constanta de timp a talerului;

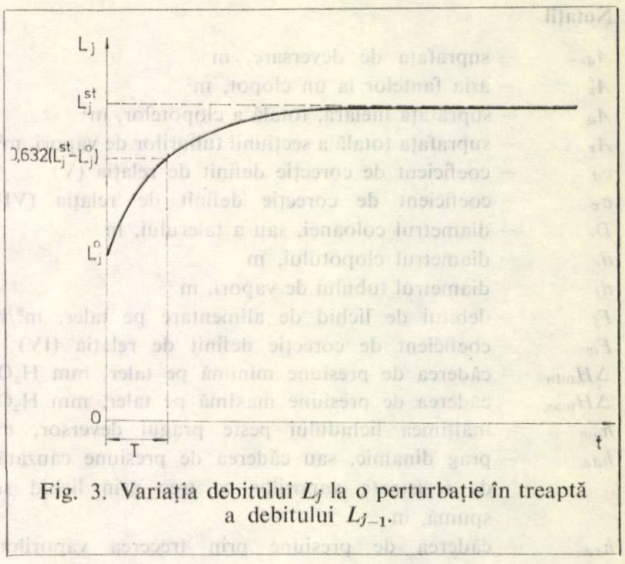



Fig. 3. Variația debitului $L_j$ la o perturbație în treaptă a debitului $L_{j-1}$.

$L_j^0$ — valoarea debitului $L_j$ în momentul introducerii perturbației în treaptă;

$L_j^{st}$ — valoarea staționară a debitului $L_j$.

Reprezentarea grafică a variației debitului $L_j$ după formula (XVII) este dată în figura 3.

De asemenea se remarcă timpul relativ scurt de atingere a noului regim staționar, constanta de timp $T$ fiind aproximativ 12 sec. Este evident că timpul de întîrziere fiind capacitiv, va scădea la talere de dimensiuni mai mici.

Totuși această întîrziere în propagarea fluxului lichid în coloană poate avea pondere în studiul întregii coloane cu talere, adăugîndu-se la timpul de întîrziere de transport, manifestat în variația concentrației lichidului în coloană.

Modelul matematic prezentat relevă totodată și variația zestrei talerului și a căderilor de presiune pe taler în procesul tranzitoriu, valorile staționare ale acestora fiind dictate atît de dimensiunile geometrice ale talerului cît și de parametrii ce intervin în curgere. Astfel modelul matematic propus permite stabilirea corectă din punct de vedere hidraulic a valorii zestrei talerului necesară la folosirea relației (IX) într-un model matematic complex al unei coloane de distilare.

## Concluzii

Modelul matematic hidraulic conceput permite evaluarea întîrzierii introdusă în curgerea lichidului de pe taler și a valorii zestrei talerului la apariția unei perturbații în procesul hidraulic al coloanei. Întîrzierea în curgerea lichidului este de natură capacitivă și este determinată de fenomenele hidraulice de pe taler. Deși relativ mică, întîrzierea în curgerea lichidului de pe taler poate fi luată în considerare în modelarea matematică a întregii coloane în regim dinamic, în paralel cu întîrzierea de transport particulară concentrației lichidului din coloană.

De asemenea evaluarea corectă a valorii zestrei talerului în regim dinamic permite conceperea unui model matematic mai precis al dinamicii întregii coloane de distilare.

**Notații**

$A_{dev}$ — suprafața de deversare, m
$A'_s$ — aria fantelor la un clopot, $m^2$
$A_a$ — suprafața inelară, totală a clopotelor, $m^2$
$A_r$ — suprafața totală a secțiunii tuburilor de vapori, $m^2$
$c_d$ — coeficient de corecție definit de relația (V)
$c_v$ — coeficient de corecție definit de relația (VI)
$D_c$ — diametrul coloanei, sau a talerului, m
$d_c$ — diametrul clopotului, m
$d_t$ — diametrul tubului de vapori, m
$F_j$ — debitul de lichid de alimentare pe taler, $m^3/h$
$F_w$ — coeficient de corecție definit de relația (IV)
$\Delta H_{min}$ — căderea de presiune minimă pe taler, mm $H_2O$
$\Delta H_{max}$ — căderea de presiune maximă pe taler, mm $H_2O$
$h_{ow}$ — înălțimea lichidului peste pragul deversor, m
$h_{ds}$ — prag dinamic, sau căderea de presiune cauzată de rezistența vaporilor ce trec prin lichid și spumă, m
$h_{rc}$ — căderea de presiune prin trecerea vaporilor
$\eta$ prin ansamblul clopot — umed, mm
$h_s$ — lungimea fantei clopotului, m
$h_{sk}$ — distanța între clopot și taler, m
$h_{so}$ — deschiderea fantelor, măsurată de la partea superioară a fantei, m
$h_{ss}$ — prag static, sau distanța între partea superioară a fantei și marginea superioară a pragului deversor, m
$h_w$ — înălțimea pragului deversor, m
$k_c$ — coeficient de corecție definit de relația (XIII)
$l_c$ — distanța între două clopote, m
$L_j$ — debitul de lichid ce curge de pe talerul $j$, $m^3/h$
$L_{j-1}$ — debitul de lichid ce curge pe talerul $j$, $m^3/h$
$l_w$ — lungimea pragului deversor, m
$n$ — numărul de rînduri de clopote socotite perpendicular pe direcția de curgere a lichidului pe taler
$n_1$ — numărul de clopote de pe taler
$S_j$ — debitul de lichid ce se extrage lateral de pe taler, $m^3/h$
$T$ — constanta de timp a talerului, referitor la debitul $L_j$, h
$t$ — timpul, h
$U$ — zestrea talerului, $m^3$
$V_j$ — debitul de vapori ce se ridică de pe talerul $j$, $m^3/h$
$V_{j+1}$ — debitul de vapori ce urcă spre talerul $j$, $m^3/h$
$w_a$ — mărime definită prin relația (VIII)
$\beta$ — factor de aerare
$\gamma$ — mărime definită prîn relația (VII)
$\Delta$ — gradientul hidraulic al talerului, sau diferența de nivel a lichidului de pe taler, m
$\rho_l$ — densitatea lichidului, $kg/m^3$
$\rho_v$ — densitatea vaporilor, $kg/m^3$

**Bibliografie**

1. VAN WINKLE M., „Distillation" McGraw Hill Book Co., 1967.
2. ROBU, V. I., „Distilare, fracționare", București, Ed. tehnică, 1963.

* * *

# brevet

## PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR DIESTERI DE ACID DIALCHILMALONIC

**BREVET R.S.R. nr. 63348**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor diesteri de acid dialchilmalonic cu alcooli monohidroxilici saturați și utilizați ca plastifianți pentru policlorura de vinil.

Reacția de esterificare a acidului dialchilmalonic cu alcooli monohidroxilici saturați are loc la temperaturi cuprinse între 120 și 185°C, de preferință 140—170°C, folosind un exces de alcool de 15—40%, în prezență de catalizatori de esterificare.

Diesterul brut astfel obținut se neutralizează cu soluții diluate alcaline, se spală cu apă caldă, se devolatilizează și se usucă sub vid. În final, se filtrează pe cărbune activ.

Invenția are următoarele avantaje:

— asigură eficiența în plastifierea policlorurii de vinil;
— amestecurile lor cu policlorura de vinil sînt bine plastifiate și prezintă bune proprietăți mecanice și o foarte bună comportare la temperaturi joase;
— au o considerabilă rezistență la acțiunea apei și a soluțiilor de detergenți;
— conferă compoundurilor lor o bună stabilitate termică.

Dosar nr.: 81 964
Data înregistrării: 11.04.1975
Data publicării: 08.03.1978

Int. Cl.[2]: C 07 C 67/38

Titular:
Combinatul petrochimic „Solventul" — Timișoara.

HORIA MIHAI MOTIT

# Metodă de conversiune a scalelor de debit ale rotametrului, corespunzătoare diferitelor fluide de măsurare

D.C. 681.121

**This article presents the method conceived by the author for the conversion of the flow scale established for any fluid (the initial fluid) in the corresponding flow scale, for the another fluid (operation fluid), that has to be measured.**
**By means of the calculation of the operation fluid by taking into acconnt the density, viscosity and temperature values and by using the "conversion curves" of the rotameter the new flow scale is obtained, with the help of the reference scale graduated in mm, it is possible to convert, by interpolation, each value of the initial flow scale in a new flow scale for the operation fluid.**

## 1. Scopul elaborării metodei

Rotametrele sînt aparate ce măsoară debitele lichidelor şi gazelor, fiind larg utilizate în industrie şi laborator. Avînd în vedere multitudinea acestor fluide, cărora le corespund o diversitate de proprietăţi fizice, cît şi domeniul întins de debite necesare, rezultă numărul practic infinit al scalelor de debit corespunzătoare pentru rotametre. Aceste considerente au impus efortul găsirii unei metode de determinare a scalelor de debit ale rotametrelor, pentru fluidele solicitate de beneficiari, utilizînd conversiunea prin calcul a scalei de etalonare, stabilită experimental cu un număr restrîns de fluide sau optim, cu unul singur.

Articolul de faţă prezintă metoda pe care autorul a elaborat-o în acest sens şi care se utilizează la I.A.M.C.-Otopeni pentru determinarea scalelor de debit ale rotametrelor pe care le produce.

## 2. Ecuaţiile de funcţionare ale rotametrului

Pentru înţelegerea metodei de conversiune a scalelor de debit este, în prealabil, necesară prezentarea ecuaţiilor de funcţionare ale rotametrului. Relaţiile analitice se referă la figura I.

Ecuaţia lui Bernoulli scrisă pentru cele două secţiuni de curgere ($S$ şi $S_1$) ale rotametrului:

$$\frac{p_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + h_1 = \frac{p}{\gamma} + \frac{v^2}{2g} + h \qquad (1)$$

Prelucrînd relaţia se obţine:

$$v = \sqrt{\frac{2g\,(p_1 - p - \gamma\Delta h)}{\gamma\left[1 - \left(\frac{v_1}{v}\right)^2\right]}} \qquad (2)$$

unde:

$h_1$ — înălţimea secţiunii $S_1$, faţă de secţiunea virtuală;
$p_1$ — presiunea fluidului în $S_1$;
$v_1$ — viteza fluidului în $S_1$;
$h$ — înălţimea secţiunii S faţă de secţiunea virtuală;
$p$ — presiunea fluidului în $S$;
$v$ — viteza fluidului în $S$;
$\gamma$ — greutatea specifică a fluidului măsurat în $S_1$ şi $S$;
$\Delta h$— înălţimea plutitorului şi are expresia $\Delta h = h - h_1$.

Deoarece fluidul se consideră practic incompresibil pentru variaţia de presiune $\Delta p = p_1 - p$ rezultă:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{A}{A_1} = \frac{m^2 - 1}{[m - h_r(m-1)]^2}$$

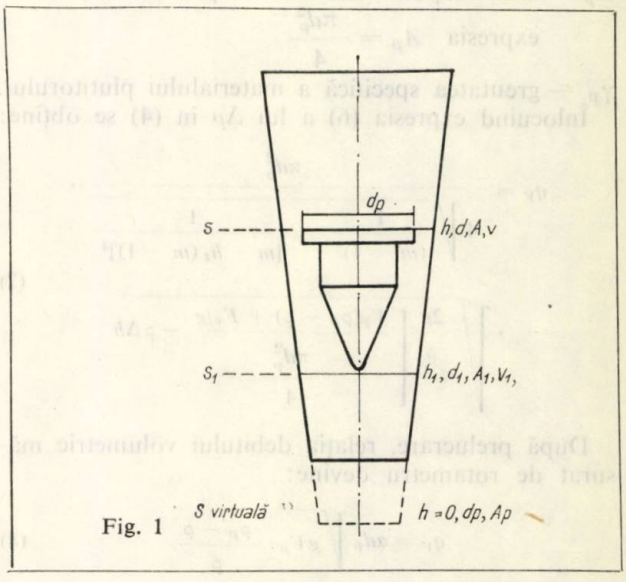



Fig. 1

unde:

$A$ — aria secțiunii S și are expresia:

$$A = \frac{\pi}{4}\left(d^2 - d_p^2\right)$$

$A_1$ — aria secțiunii $S_1$ și are expresia:

$$A_1 = \frac{\pi d_1^2}{4}$$

$d_p$ — diametrul maxim al plutitorului

$$m = \frac{d}{d_p}$$

$$h_r = \frac{h - h_1}{h} = \frac{\Delta h}{h}$$

Înlocuind în (2) expresia raportului $\frac{v_1}{v}$, rezultă:

$$v = \sqrt{\frac{\frac{2g\,(\Delta p - \gamma\,\Delta h)}{\gamma}}{1 - \frac{(m^2-1)^2}{[m - h_r\,(m-1)]^4}}} \tag{3}$$

Debitul volumetric al fluidului trecut prin secțiunea S este:

$$q_V = \frac{\pi d_p^2}{4}\sqrt{\frac{\frac{2g\,(\Delta p - \gamma\Delta h)}{\gamma}}{\frac{1}{(m^2-1)^2} - \frac{1}{[m - h_r(m-1)]^4}}} \tag{4}$$

Echilibrul forțelor ce acționează asupra plutitorului determină relația:

$$G_p + F_v = \Delta p \cdot A_p + F_A \tag{5}$$

După înlocuiri, rezultă:

$$\Delta p = \frac{V_p\,(\gamma_p - \gamma) + Fv}{\frac{\pi d^2}{4}} \tag{6}$$

unde:

$V_p$ — volumul plutitorului;

$A_p$ — aria secțiunii maxime a plutitorului, avînd expresia $A_p = \frac{\pi d_p^2}{4}$

$\gamma_p$ — greutatea specifică a materialului plutitorului.

Înlocuind expresia (6) a lui $\Delta p$ în (4) se obține:

$$q_V = \frac{\pi d_p^2}{4\sqrt{\frac{1}{(m^2-1)^2} - \frac{1}{[m - h_r\,(m-1)]^4}}} \cdot \cdot \sqrt{\frac{2g}{\rho}\left[\frac{V_p(\rho_p - \rho) + F_v/g}{\frac{\pi d_p^2}{4}} - \rho\,\Delta h\right]} \tag{7}$$

După prelucrare, relația debitului volumetric măsurat de rotametru devine:

$$q_V = \alpha d_p \sqrt{g V_p \cdot \frac{\rho_p - \rho}{\rho}} \tag{8}$$

unde:

$\rho$ — densitatea fluidului măsurat în secțiunile $S$ și $S_1$

$\rho_p$ — densitatea materialului plutitorului

$g$ — accelerația gravitațională;

$\alpha$ — coeficientul de debit al rotametrului, avînd expresia:

$$\alpha = 1{,}2533\sqrt{\frac{(m^2-1)^2[m - h_r(m-1)]^4}{[m - h_r(m-1)]^4 - (m^2-1)^2}\left[1 + \frac{4F_v/g - \pi d_r^2\,\rho\,\Delta h}{4V_p\,(\rho_p - \rho)}\right]} \tag{9}$$

Debitul masic măsurat de rotametru are expresia:

$$q_M = \alpha d_p \sqrt{g V_p \cdot \rho\,(\rho_p - \rho)} \tag{10}$$

### 3. Stabilirea condițiilor de similitudine

În paragraful 1 se indică și explică imposibilitatea etalonării directe a rotametrului cu fluid de lucru.

Soluționarea acestei probleme a fost posibilă prin utilizarea teoriei similitudinii care stabilește existența similitudinii fizice între două fenomene fizice de aceeași clasă, cînd se asigură corespondența biunivocă între punctele domeniilor și raportul constant între două mărimi fizice omoloage definite în puncte omoloage.

Similitudinea completă dintre cele două fenomene fizice, numite prototip, și model, este asigurată de similitudinea dinamică, numai în această situație rezultatele obținute pe model putînd fi transpuse integral pe prototip.

Deoarece de obicei este imposibilă realizarea similitudinii complete, se asigură practic numai raportul constant al forțelor predominante ale fenomenului respectiv.

Esențială pentru modelarea hidraulică este precizarea criteriului de similitudine funcție de care se definește mișcarea fluidului.

Analizînd ecuația de funcționare a rotametrului rezultă că similitudinea de tip Reynolds trebuie asigurată de curgerea fluidelor prin acest aparat, forțele de viscozitate și interțiale fiind predominante.

Criteriul de similitudine, pornind de la expresia numărului Re, va avea pentru rotametru următoarea formulă analitică:

$$\mathrm{Re} = \frac{vd}{\nu} = \frac{4\,q_v \cdot d \cdot \rho}{\pi\left(d^2 - d_p^2\right) \cdot \eta} \tag{11}$$

unde:

$v$ — viteza de deplasare a fluidului;

$\nu$ — viscozitatea cinematică a fluidului;

$\eta$ — viscozitatea dinamică a fluidului.

Înlocuind $q_v$ cu expresia sa din relația (8) și notînd cu $m_p$ masa plutitorului, rezultă:

$$\mathrm{Re} = 1{,}27324\,\frac{\alpha}{m - \frac{1}{m}} \cdot \frac{\sqrt{g \cdot m_p \cdot \rho \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right)}}{\eta}$$

sau:

$$\mathrm{Re} = \frac{\alpha}{m - \frac{1}{m}} \cdot R_M \tag{11'}$$

În relația (11′) s-a introdus numărul de similitudine $R_M$ cu expresia:

$$R_M = \frac{K \sqrt{m_p \cdot \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right)}}{\eta} \qquad (12)$$

unde constanta „$k$" are valorile din tabelul de mai jos:

| Mărimea | Sistemul de unități | |
|---|---|---|
| | SI | Tolerat |
| Masa, $m_p$ | kg | g |
| Densitatea $\rho_f$, $\rho_p$ | kg/m³ | g/cm³ |
| Viscozitatea dinamică, $\eta$ | $\frac{N \cdot s}{m^2}$ | cP |
| Accelerația, $g$ | $\frac{m}{s^2}$ | $\frac{cm}{s^2}$ |
| Constanta, $k$ | 3,9879 | 3987,9 |

Numărul de similitudine $R_M$ este adimensional, după cum rezultă din analiza următoare:

$$[R_M] = \frac{\sqrt{\frac{[L]}{[T]^2}} \cdot \sqrt{[M] \cdot \frac{[M]}{[L]^3}}}{\frac{[T]}{[L]^2}} \cdot \frac{[T]^2}{[M] \cdot [L]} = 1$$

Relația (11′) indică condițiile ce trebuie să le respecte regimurile de curgere prin rotametru ale diferitelor fluide, pentru a determina curgeri similare.

Pentru aceeași tipodimensiune de rotametru sînt deci necesare:

a) Aceeași valoare a numărului $R_M$.
b) Aceeași valoare a raportului „$m$".
c) Aceeași valoare a coeficientului de debit „$\alpha$".

Rezultă că pentru fiecare tipodimensiune și fiecare poziție ocupată de plutitor față de scala tubului de măsură, în ipoteza asigurării de diferite fluide a aceleiași valori pentru numărul $R_M$, fenomenele fizice de curgere vor fi simile numai dacă și coeficienții de debit au aceeași valoare.

## 4. Curbele caracteristice, de conversie, ale rotametrului

Asigurarea condițiilor de similitudine ale fenomenelor de curgere a fluidelor prin rotametru impune, prioritar, analizarea expresiilor numărului $R_M$ cît și a coeficientului de debit $\alpha$.

Expresia numărului $R_M$ indică că acesta poate fi cu ușurință calculat, $R_M$ grupînd influența naturii fluidului de măsurat cît și a plutitorului asupra regimului de curgere prin rotametru, implicit asupra debitului.

Valoarea coeficientului de debit $\alpha$ este foarte dificil de calculat analitic și de aceea se impune determinarea sa experimentală pe stand, prin măsurarea debitului $q_M$ trecut prin rotametru și utilizarea relației (10).

Analizînd expresia (9) rezultă dependența coeficientului de debit de valoarea raportului „$m$" cît și de numărul $R_M$.

În consecință:

$$\alpha = \alpha\ (m,\ R_M) \qquad (13)$$

Pentru fiecare tipodimensiune de rotametru varierea poziției plutitorului, în plaja admisă de geometria aparatului, combinată cu modificarea numărului $R_M$ în plaja valorilor ce asigură funcționarea corectă a debitmetrului, asigură determinarea unei familii de curbe.

Definim aceste curbe drept „familia curbelor caracteristice ale rotametrului" și au drept coordonate: pe abscisă valorile numărului $R_M$ iar pe ordonată valorile coeficientului de debit $\alpha$, fiecare curbă fiind caracterizată de o anumită valoare a lui „$m$".

Curbele caracteristice indică legătura între diferitele regimuri de curgere ale fluidelor prin rotametru și împreună cu relațiile ce au fost explicitate asigură posibilitatea convertirii debitelor măsurate cu rotametrul pentru un fluid, în debitele măsurate pentru alte fluide, la aceleași poziții ale plutitorului față de tubul de măsură.

Pentru cunoașterea superioară a domeniului de utilizare prezentăm în continuare plajele de valori ale mărimilor ce determină curbele caracteristice.

Astfel, prelucrînd datele din programele de fabricație ale principalelor firme producătoare de rotametre, pe plan mondial: Krohne, Heinrichs, Rota, Turbo, din R.F.G. Brooks, Fischer & Porther din S.U.A. Metronex din R.P. Polonă, rezultă utilizarea următoarelor plaje de valori pentru parametrii: $m$ și $R_M$:

a) $1 \leqslant m \leqslant 1{,}3$
b) $0 \leqslant \alpha \leqslant 1{,}5$
c) $0 \leqslant RM \leqslant 3{,}10^7$

Dată fiind întinderea apreciabilă a domeniului valorilor lui $R_M$ se impune utilizarea divizării logaritmice atît pentru axa $R_M$, cît și pentru axa $\alpha$.

## 5. Metoda de convertire a scalei de debit a rotametrului stabilită pentru un fluid, în scala corespunzătoare altui fluid

Pornim de la ipoteza existenței familiei curbelor de conversie ale tipodimensiunii de rotametru supusă convertirii scalelor de debit. Etapele convertirii scalelor sînt următoarele:

a) Se calculează numărul $R_M$ corespunzător temperaturii „$t$" de lucru a fluidului, densității și viscozității dinamice ale acestuia.

Relația de determinare a lui $R_M$ funcție de $R_{M0}$, calculat pentru densitatea și viscozitatea fluidului corespunzătoare temperaturii „$t$" de lucru și densitatea materialului plutitor pentru $t = 20°C$ este:

$$R_M = R_{M0} \sqrt{\frac{\rho_{p_0}(1 + C\Delta t) - \rho}{(\rho_{f_0} - \rho)(1 + C\Delta t)}}$$

Eroarea făcută prin utilizarea lui $R_{M_0}$ în loc de $R_M$ este:

$$\Delta R_M = \frac{R_M - R_{M_0}}{R_M} = 1 - \sqrt{\frac{(\rho_{p_0} - \rho)\ (1 + C\Delta t)}{\rho_{p_0}\ (1 + C\Delta t) - \rho}}$$

unde:

$R_M$ = $R_M [\rho_p(t);\ \rho(t);\ \eta(t)]$
$R_{M_0}$ = $R_{M_0} [\rho_{p_0};\ \rho(t);\ \eta(t)]$
$\rho_{p_0}$ = densitatea plutitorului pentru $t = 20°C$
$C$ = coeficientul de variație a densității plutitorului cu temperatura
$\Delta t$ = $t - 20$

b) Se calculează valorile raportului „$m$" pentru temperatura „$t$" de lucru corespunzătoare a $6 \div 12$ puncte ale scalei inițiale de debit a rotametrului.

Calculul lui $m(t)$ funcție de m(20°C) se face cu relația:

$$m(t) = m\ (20)\ \frac{1 + \beta\,\Delta t}{1 + \beta_p \Delta t}$$

unde:

$\beta$ este coeficientul de variație a diametrului tubului de măsurat cu temperatura;
$\beta_p$ — coeficientul de variație a diametrului maxim al plutitorului cu temperatura;

Eroarea făcută prin utilizarea lui $m$(20°C) în loc de $m(t)$ este:

$$\Delta m = \frac{m\,(t) - m\,(20)}{m\,(t)} = 1 - \frac{1 + \beta_p \Delta t}{1 + \beta\,\Delta t}$$

c) Se determină valorile coeficientului de debit „$\alpha(t)$" corespunzătoare valorii calculate pentru $R_M$, utilizînd curbele caracteristice ce au, pentru rapoartele $m(t)$, valorile anterior calculate.

d) Se calculează cu relația (10) valorile debitelor corespunzătoare coeficienților de debit determinanți.

e) Se trasează prin puncte curba $q = q(h)$ unde debitul $q$ (volumetric sau masic) este funcție de poziția ($h$) a plutitorului față de capătul inferior al tubului de măsură.

În locul curbei $q = q(h)$ se poate trasa curba $q = q(q_0)$ unde $q_0$ este debitul fluidului, inițial, de referință, măsurat de rotametru pentru poziția „$h$" a plutitorului, debitul „$q$" fiind debitul măsurat de rotametru pentru aceeași poziție a plutitorului, pentru noul fluid de lucru.

**Bibliografie**


1. CARAFOLI, E. și OROVEANU, T., Mecanica fluidelor, Editura Academiei R.P.R., 1952 (vol. I) 1955 (vol. 2).
2. CIOC, D., „Hidraulica" Ed. didactică și pedagogică, București, 1975.
3. COMOLET, R., Introduction a l'analyse dimensionelle et aux problemes de similitude en mecanique des fluides, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1958.
4. IONESCU, D., Introducere în hidraulică, Ed. tehnică, București, 1977.
5. KLINE, STEPHEN, J., Similitude and Approximation Theory, McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.


* * *

# brevet

## PROCEDEU DE PREPARARE A ESTERULUI METILIC AL ACIDULUI 2-METOXI-4-CLORBENZOIC. BREVET R.S.R. nr. 64012

Invenția se referă la un procedeu de preparare a esterului metilic al acidului 2-metoxi-4-clorbenzoic, folosit ca intermediar în sinteza organică, de exemplu la prepararea clorhidratului de N-(dietilaminoetil)-2-metoxi-4-clorbenzamidă, medicament cu activitate antiemetică.

Conform acestui procedeu, reacția de esterificare—metoxilare se execută cu dimetilsulfat în mediu de acetonă, în prezență de carbonat de potasiu, folosind următoarele raporturi molare: acid-4-clorsalicilic: dimetilsulfat: carbonat de potasiu 1 : 2,4 : 2,4.

Avantajele invenției sînt următoarele:

— randament ridicat;
— tehnologie simplă, ușor de transpus în industrie;
— puritate avansată;
— evită folosirea unor cantități mari de dimetilsulfat.


Dosar nr.: 80 969 Int. Cl.[2]: C 07 C 63/08
Data înregistrării: 27.12.1974
Data publicării: 31.03.1978



Titular:
Întreprinderea de medicamente, București

VICTOR IOSIF POP
VIORICA TRUŞCĂ
MARIA BĂLAN
MARIA MANEA

# Desulfurarea prin stripare a unor surse de ape reziduale

D.C. 628.543:665.66

**With a view of the elimination of the sulphur compounds and of the volatile phenol compounds from residual leaches during the processes of refining some petroleum cuts, consisting of sulphuric leaches and cresilic leaches, their steam and carbon dioxide stripping was studied in laboratories in a discontinous system. The complete elimination of the sulphides and the mercaptans took place, while the volatile phenols are only partially removed.**

Striparea este utilizată frecvent la preepurarea unor surse de ape reziduale din rafinării pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat şi a amoniacului. Cele două gaze rezultate sînt incinerate, sau sînt folosite ca materii prime pentru fabricarea sulfatului de amoniu [1—9].

Îndepărtarea hidrogenului sulfurat este favorizată de corectarea *p*H-ului mediului la un *p*H = 6,5, pentru a avea loc eliberarea hidrogenului sulfurat şi a mercaptanilor din sulfura de sodiu, respectiv din mercaptidele de sodiu existente în sursele de ape reziduale respective. În cazul în care striparea se face cu cantităţi suficiente de gaze arse, se poate renunţa la o acidulare prealabilă a mediului [10].

În lucrarea prezentă s-a studiat pe scară de laborator, în sistem discontinuu, striparea cu bioxid de carbon şi cu abur a unor leşii reziduale generate în procesele de rafinare a unor fracţiuni petroliere, stabilindu-se eficienţa procesului.

## Partea experimentală

Experimentările s-au executat cu probe, formate dintr-un amestec de leşie sulfuroasă şi crezilică, provenind de la neutralizarea cu hidroxid de sodiu a produselor de cracare. Caracteristicile fizico-chimice ale probelor luate în lucru sînt prezentate în tabelul 1. Reiese că *p*H-ul indică valori cuprinse între 12,5 şi 13,6, conţinutul în hidrogen sulfurat este cuprins între 40 000 şi 61 000 mg/dm³ şi cel de fenoli volatili între 18 000 şi 97 000 mg/dm³.

Dozarea sulfurii de sodiu şi a mercaptidelor de sodiu s-a făcut simultan prin metoda potenţiometrică cu azotat de argint după metoda API 713—59 [11]. Fenolii volatili s-au determinat colorimetric după metoda STAS 7167—65. Determinarea *p*H-ului s-a făcut electrometric.

Eficienţa stripării cu bioxid de carbon s-a studiat într-o instalaţie de laborator, reprezentată în figura 1, alcătuită din blaz, coloană cu deflegmator, răcitor, vas de recepţie gradat, încălzitor pentru gaze, termometre pentru gaze, apă şi pentru vaporii antrenaţi. În blazul cu capacitate de 1000 cm³, se introduc 500 cm³ leşie reziduală care este încălzită la 100°C şi barbotată cu bioxid de carbon încălzit la 95°C. Produsele volatile existente în leşia reziduală din blaz sînt antrenate împreună cu vaporii de apă, trec prin coloana cu deflegmator, se condensează în răcitor, apoi sînt colectate ca distilat în vasul de recepţie. Temperatura vaporilor variază între 90 şi 95°C. S-au efectuat experienţe în care s-a modificat timpul de încălzire a leşiei reziduale (10 şi 20 minute) şi debitul bioxidului de carbon (100 şi 300 dm³/h). La timpul de încălzire de 10 minute corespunde un distilat de 10%, iar la timpul de încălzire de 20 minute, un distilat de 20%.

În tabelul 2 sînt înscrise rezultatele obţinute prin striparea leşiei sulfuroase cu bioxid de carbon în debit de 100, respectiv 300 dm³/h, cu îndepărtarea unui distilat de 10 şi 20%. Se constată că utilizînd un debit de bioxid de carbon de 100 dm³/h, hidro-

**Tabelul 1**

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE LEŞIEI REZIDUALE

| Proba de leşie reziduală tip | Indicatori | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *p*H | $H_2S$, mg/dm³ | mercaptani, mg/dm³ | fenoli, mg/dm³ | alcalinitate liberă, g NaOH/dm³ |
| „A" | 13 | 61 251 | 4860 | 97 100 | 27,8 |
| „B" | 12,5 | 59 760 | 4736 | 97 000 | 26,4 |
| „C" | 13 | 60 090 | 4658 | 96 300 | 30,3 |
| "D" | 13 | 62 300 | 4530 | 95 750 | 29,6 |
| „E" | 12,5 | 65 900 | 4926 | 94 060 | 26,0 |
| "F„ | 13,6 | 39 763 | 512 | 18 212 | 28,1 |

**Tabelul 2**

EFICIENȚA PROCESULUI DE STRIPARE CU BIOXID DE CARBON

| Proba de leșie sulfuroasă tip | Hidrogen sulfurat, mg/dm³ | | | | Mercaptani, mg/dm³ | | | | Compuși fenolici, mg/dm³ | | | | Alcalinitate, g NaOH/dm³ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Concentrația inițială | concentrația din apa stripată | | | Concentrația inițială | concentrația din apa stripată | | | Concentrația inițială | concentrația din apa stripată | | | Concentrația inițială | concentrația din apa stripată | | |
| | | $CO_2$, 100 dm³/h | | $CO_2$, 300 dm³/h | | $CO_2$, 100 dm³/h | | $CO_2$, 300 dm³/h | | $CO_2$, 100 dm³/h | | $CO_2$, 300 dm³/h | | $CO_2$, 100 dm³/h | | $CO_2$, 300 dm³/h |
| | | distilat îndepărtat | | | | distilat îndepărtat | | | | distilat îndepărtat | | | | distilat îndepărtat | | |
| | | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% | 10% | 20% |
| „A" | 61251 | 26282 | 17765 | 11400 | 978 | 4860 | 1438 | 1065 | 1165 | 898 | 97100 | 65621 | 62300 | 64960 | 61000 | 27,8 | 3,38 | 2,24 | 2,24 | 2,0 |
| „B" | 59760 | 24760 | 13300 | 10563 | 898 | 4736 | 1360 | 1120 | 1105 | 736 | 97000 | 64760 | 61930 | 64500 | 60960 | 26,4 | 3,60 | 2,5 | 2,3 | 2,1 |
| „C" | 60090 | 25080 | 18420 | 10600 | 906 | 4658 | 1563 | 1260 | 1089 | 694 | 96300 | 65600 | 64663 | 64080 | 60500 | 30,3 | 4,2 | 2,7 | 2,5 | 2,1 |
| „D" | 62300 | 23000 | 20360 | 11574 | 980 | 4530 | 1726 | 1300 | 996 | 956 | 95750 | 66830 | 64900 | 63630 | 60308 | 29,6 | 4,0 | 2,63 | 2,42 | 2,0 |
| „E" | 65900 | 32070 | 24300 | 12631 | 1042 | 4426 | 1936 | 1372 | 1240 | 865 | 94060 | 67375 | 63720 | 62975 | 59896 | 29,0 | 3,8 | 2,54 | 2,5 | 2,1 |

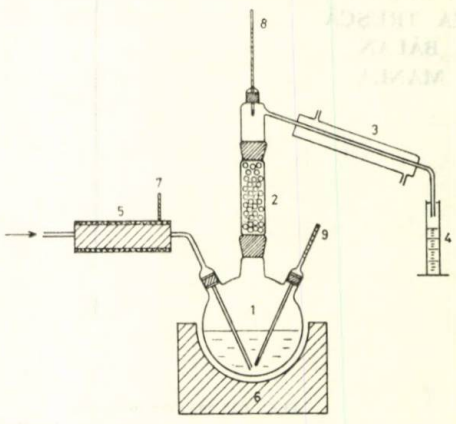



Fig. 1. Aparat pentru stripare:
*1*. blaz; *2*. coloană cu deflegmator; *3*. răcitor; *4*. vas de recepție; *5*. încălzitor pentru gaz; *6*. încălzitor pentru blaz; *7*. termometru pentru gaz; *8*. termometru pentru vapori; *9*. termometru pentru apă.

genul sulfurat s-a redus cu 57—70%, mercaptanii cu 70—80%, fenolii cu 33—37% și alcalinitatea cu aproximativ 90%. Utilizînd un debit de bioxid de carbon de 300 dm³/h, hidrogenul sulfurat s-a redus cu aproximativ 98%, mercaptanii cu aproximativ 90%, fenolii cu aproximativ 37%, iar alcalinitatea cu aproximativ 93%.

Se menționează că în cazul stripării cu gaze arse, cantitatea de gaze arse va fi mai mare decît cea de bioxid de carbon, în funcție de concentrația acestuia din urmă în gaze.

În continuare s-a studiat striparea leșiei reziduale cu abur, obținut prin fierberea leșiei respective. Leșia se acidulează în prealabil cu acid sulfuric concentrat. În cursul procesului de acidulare, compușii cu sulf și compușii fenolici sînt eliminați din sărurile lor, cu formarea unei cantități importante de sulfat de sodiu. S-a utilizat aceeași aparatură ca în figura 1, cu deosebirea că nu s-a mai făcut antrenarea cu bioxid de carbon, agentul de antrenare fiind în acest caz aburul rezultat prin fierberea leșiei. Temperatura în timpul încălzirii s-a situat între 100 și 107°C. Temperatura vaporilor a fost cuprinsă între 90 și 100°C. Timpul de încălzire a fost de 10 și 20 minute, la care au corespuns distilatele de 10%, respectiv 20%. Experiențele s-au efectuat cu leșie reziduală al cărui *p*H a fost corectat la 10,8; 7,3 și 4,9.

Eficiența stripării cu abur poate fi urmărită în tabelul 3. Se constată că, ea este cu atît mai bună, cu cît *p*H-ul obținut după acidulare este mai scăzut. Totuși, pentru a evita o coroziune prea pronunțată, *p*H-ul se va limita la un domeniu cuprins între 5 și 6,5. Se observă că la *p*H = 4,9, hidrogenul sulfurat este îndepărtat integral, ca și o proporție importantă a compușilor fenolici, care atinge 62% în cazul unui distilat de 20%.

În instalațiile industriale, distilatul rezultat se recirculă, iar gazele stripate care conțin hidrogen sulfurat și mercaptani se incinerează.

Tabelul 3

EFICIENȚA PROCESULUI DE STRIPARE CU ABUR

| Impurificatori | Concentrația inițială, mg/dm³ | Concentrația din apa stripată, mg/dm³ distilat îndepărtat | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10% | | 20% | | 10% | | 20% | | 10% | | 20% | |
| | | pH = 10,8 | | | | pH = 7,3 | | | | pH = 4,9 | | | |
| | | eficiența de epurare | | | | | | | | | | | |
| | | mg/dm³ | % | mg/dm³ | % | mg/dm³ | % | mg/dm³ | % | mg/dm³ | % | mg/dm³ | % |
| Hidrogen sulfurat | 39763 | 32006 | 20,5 | 31634 | 21,4 | absent | 100 | absent | 100 | absent | 100 | absent | 100 |
| Fenoli | 18212 | 17317 | 4,9 | 16171 | 11,2 | 12246 | 32,7 | 10393 | 42,9 | 8219 | 54,8 | 6845 | 62,4 |

## Concluzii

Pentru reducerea impurificării cu hidrogen sulfurat și mercaptani a apelor reziduale afluente la instalațiile de epurare convențională, este necesară aplicarea unor măsuri preventive, cum ar fi preepurarea leșiilor reziduale sulfuroase, generate în cursul proceselor de rafinare. În acest scop s-a studiat pe scară de laborator, în sistem discontinuu, striparea cu bioxid de carbon și cu abur a acestor leșii. S-a constatat că are loc eliminarea integrală a sulfurilor și mercaptanilor, în timp ce fenolii volatili sînt îndepărtați numai parțial.

**Bibliografie**


1. SUATON, J., L'eau, 53, nr. 12, dec. 1966 p. 549—552.
2. BROOKS, K., Oil and Gas J. 58, nr. 50, 1960 p. 132—133.
3. RESEN, L., Oil and Gas J. 57, nr. 41, 1959 p. 176—181.
4. LEWIS, A. W. și KAPLOVSKI, A. J., Sewage and Industrial Wastes, 31, nr. 4, 1959. p. 424—442
5. HODGKINSON, C. F., Sewage and Industrial Wastes, 31,, nr. 11, 1959 p. 1304—1308
6. * * * Foul Condensate Treatment and Disposal. Sewage and Industrial Wastes, 30, nr. 2, 1958. p. 185—190
7. ELKIN, H. F., și HENDERSON, G. R., Canadian Journal of Chemical Engineering, 35, nr. 3, 1957 p. 129—134
8. ELKIN, H. F., Oil and Gas J, 54, nr. 56, 1956. p. 118—120
9. GOTHARD, N. J. și FOWLER, J. A., Industrial and Engineering Chemistry, 44, nr. 3, 1952 p. 503—507
10. * * * Manual on Disposal of Refinery Wastes, vol. III, American Petroleum Institute; New York, 1960, p. 39.
11. * * * Manual on Disposal of Refinery Wastes, vol. IV, American Petroleum Institute, New York, 1957.

CONSTANTIN LUCA
ANDREI FLORIN DĂNEȚ
MARIA TĂRĂBÎC

# Aparat pentru determinarea mercurului din ape reziduale

D.C: 543.062:628.543:546.49

**For the determining of mercury in industrial effluents with organic residues a quartz furnace, where the analysed sample is vaporized and thermally decomposed, was built. The mercury is retained by amalgamation. As a result, the mercury is separated from all the combustion gases, so that any unwanted interference in the subsequent determination is prevented. Then, heating the amalgam, the mercury is desorbed into an air current, and determinated by atomic absorption without flame at 253.7 nm. The method can be used to mercury determinations into the 0.01 p.p.m. range. The method avoids tedious chemical treatments, which would otherwise be required in order to bring the mercury to determinable forms.**

Determinarea fotometrică a mercurului elementar prin absorbția vaporilor săi la 253,7 nm stă la baza multor metode de analiză a urmelor de mercur, înlocuind metoda spectrofotometrică, mai veche, cu ditizonă. Sistemele de determinare dinamică descrise de Hatch [1], Lindstadt [2] și alții, se bazează pe ușurința cu care mercurul se reduce de la starea sa ionică la starea elementară, urmată de antrenarea completă din soluție cu ajutorul unui curent de gaz și aducerea sa în celula de absorbție a unui fotometru în UV.

În cazul cînd probele de analizat au o încărcare mare cu substanțe organice, determinarea mercurului devine foarte dificilă, prin faptul că pe de o parte o cantitate însemnată din acesta trece în compuși organomercurici, mai greu de redus, și care nu pot fi antrenați în celula de măsură, iar pe de altă parte unele din substanțele organice pot fi antrenate din soluție dînd naștere la interferențe. Determinarea mercurului din probe ce conțin cantități mari de substanțe organice implică din această cauză o prelucrare prealabilă a probei, prelucrare care se poate face fie pe cale umedă, fie pe cale uscată.

*Prelucrarea pe cale umedă* constă în digerarea probelor în mediu acid și oxidant, realizîndu-se descompunerea chimică a substanțelor organice. S-au utilizat în acest scop amestecuri de acid azotic și sulfuric [3], acid sulfuric și permanganat de potasiu [4], bicromat de potasiu [5], acid azotic și acid percloric [6] etc. El-Awady și colaboratorii [7] au observat că prin digerarea cu acid sulfuric și permanganat de potasiu, numai o parte din metilmercur este trecut în formă ionică și recomandă folosirea $K_2S_2O_8$, care dă rezultate mai bune. Prelucrarea pe cale umedă are dezavantajul că durează mult, necesită folosirea unor reactivi în cantități mari, care ei înșiși pot conține mercur, iar în urma prelucrărilor o parte din mercur se poate pierde, sau nu poate fi adus la forme dozabile.

Rezultate mai bune se obțin prin digerarea în lumină ultravioletă [8, 9], cînd compușii organomercurici se descompun la mercur(II), care poate fi redus apoi la mercur elementar și determinat prin absorbție în UV.

*Prelucrarea pe cale uscată* constă în piroliza probelor de analizat, realizîndu-se descompunerea termică a substanțelor organice. Gazele rezultate care conțin și mercurul în stare elementară, sînt trecute peste absorbanți specifici care absorb apa, bioxidul de carbon, bioxidul de sulf, oxizii de azot sau alte gaze interferente eventual prezente, iar vaporii de mercur astfel purificați sînt determinați prin absorbție în UV [10]. Este posibilă și reținerea mercurului din gazele rezultate pe aur sau argint, prin amalgamare. Din aceste amalgame mercurul poate fi apoi desorbit termic și determinat. Metoda este deosebit de avantajoasă, realizîndu-se, pe lîngă o separare a mercurului, și o concentrare a acestuia. Deoarece vaporii de apă din gazele de combustie se pot condensa pe suprafața aurului, împiedicînd astfel reținerea mercurului, și în acest caz se întrebuințează absorbanți [11, 12, 13].

În acest articol este descris un nou procedeu pentru dozarea mercurului din ape reziduale cu încărcare organică, bazat pe piroliza la 800—900°C a probelor în curent de aer, reținerea prin amalgamare a vaporilor de mercur pe aur la 100—140°C, descompunerea termică a amalgamului la 450—500°C și determinarea mercurului sub formă de vapori prin absorbție în UV. Prin reținerea mercurului prin amalgamare pe aur la temperatura de 100—140°C se evită condensarea vaporilor de apă și deci se înlătură necesitatea utilizării absorbanților. Reținerea mercurului pe aur în aceste condiții fiind cantitativă, prin procedeul propus se permite dozarea acestuia fără pierderi. Pentru realizarea acestui procedeu a fost construit aparatul descris în cele ce urmează, care permite dozarea mercurului pînă la limita de concentrație de 0,01 μg Hg/ml, din ape reziduale cu încărcare organică.

**Partea experimentală**

*Reactivii*

Pentru etalonarea aparatului de determinare a mercurului s-au utilizat:

Soluție de azotat mercuric, cu titrul de 100 μg Hg(II)/ml în acid azotic 5%, obținută prin dizolvarea unei cantități cîntărite de mercur în acid azotic și diluare cu apă distilată.

Soluție de clorură mercurică, cu titrul de 100 μg Hg(II)/ml, obținută prin dizolvarea unei cantități cîntărite de clorură mercurică în apă distilată. Din aceste soluții prin diluare s-au obținut soluții cu concentrația de mercur dorită. Soluțiile cu concentrație redusă de mercur au fost preparate zilnic. Baloanele cotate și pipetele utilizate au fost spălate cu amestec sulfocromic, apoi cu acid azotic concentrat și în final cu apă distilată.

Vată de cuarț impregnată cu aur, s-a preparat prin tratarea a 1,1 g vată de cuarț cu o soluție obținută prin dizolvarea la cald a 3 g acid tetracloroauric în 2,5 ml apă distilată. Vata de cuarț a absorbit întreaga cantitate de soluție. Aceasta a fost uscată apoi la etuvă timp de 2 ore la 110°C, iar apoi calcinată la 600°C.

Fir de argint cu diametrul de 0,05 mm. Cîțiva zeci de metri din acesta (10 g), dispus neregulat sub forma unui ghem, au fost utilizați la reținerea halogenilor din gazele de combustie și piroliză și la purificarea aerului ce trece prin instalație.

*Aparate*

Pompă de vid tip VEB-Polytechnik, Karl-Marx-Stadt, R.D.G.

Spectrofotometru UV-VIS, Carl Zeiss-Jena

Milivoltmetru NORMA, tip 5AV, R.D.G.

Termocuple cromel-alumel

Instalație de piroliză și separare a mercurului, prezentată în figura 1 și alcătuită din: o parte centrală a instalației construită dintr-un tub de cuarț *E* cu diametrul interior de 12 mm și grosimea pereților de 1,5 mm și o parte exterioară construită dintr-un tub de cuarț *F* cu diametrul interior de 40 mm și grosimea pereților de 2 mm. Tubul exterior *F* are un orificiu de intrare *J* a aerului de răcire și orificii de ieșire a aerului cald *K*. Aceste orificii au diametrul de 5 mm, sînt în număr de 12 și sînt dispuse circular în două părți ale cuptorului. După terminarea unei analize se suflă aer rece prin orificiul *J*, pentru a răci unele zone ale cuptorului, în scopul introducerii mai rapide a unei noi probe de analizat.

Tubul central al cuptorului are 4 zone, ce pot fi încălzite independent și în care temperaturile sînt măsurate cu termocuple.

*Zona A.* Este o zonă în care se introduce proba de analizat pentru uscare, calcinare și combustie. În această zonă tubul de cuarț este înfășurat cu sîrmă de kanthal cu diametrul de 0,5 mm. Cu ajutorul unui autotransformator se poate ridica continuu temperatura în zonă, astfel ca să aibă loc evaporarea apei din probă, apoi calcinarea, combustia și piroliza acesteia. În final temperatura se ridică la 600°C.

*Zona B.* Este o zonă de combustie și piroliză în care se continuă arderea și descompunerea substanțelor organice. Temperatura în această zonă este tot timpul determinărilor de 800—900°C. Zona este protejată cu material refractar pentru a se putea asigura obținerea acestei temperaturi. Tubul de cuarț este înfășurat în această zonă a cuptorului cu sîrmă de kanthal cu diametrul de 0,65 mm.

*Zona C.* Conține 10 g de fir de argint, dispus sub forma unui ghem. Argintul are rolul, ca prin efectul lui catalitic, să asigure oxidarea ultimelor urme de substanțe organice și totodată să rețină halogenii prezenți, care în continuare ar împiedica reținerea mercurului pe aur, datorită blocării acestuia în halogenuri. Temperatura în zona C este de 350—400°C în timpul determinărilor și este realizată cu o înfășurare de sîrmă de kanthal cu diametrul de 0,3 mm.

*Zona D.* Este zona de amalgamare a vaporilor de mercur din gazele rezultate. Conține 2 g de vată de cuarț pe care este depus aur. Reținerea mercurului se face la o temperatură a gazelor de 100—140°C. După reținerea mercurului și îndepărtarea vaporilor de apă și a altor gaze, amalgamul de aur este încălzit la 450—500°C, iar vaporii de mercur sînt determinați prin absorbția lor în UV.

În figura 2 se prezintă zona de introducere a probei în cuptor. Pentru introducerea probei de analizat în cuptorul de uscare, calcinare și combustie (zona A, fig. 1), se scoate tubul *1* (ce are fixat pe el tuburile *3* și *4*) din tubul *7* (fig. 2) și se introduce cu o seringă cromatografică sau cu o micropipetă proba de analizat pe vata de cuarț *5*, care o absoarbe. Se introduce din nou în cuptor tubul *1* și se supune operațiilor de uscare, calcinare și combustie într-un curent de aer.

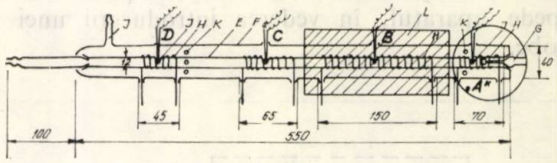



Fig. 1. Instalația de piroliză și separare a mercurului: *A* — zonă de uscare, calcinare și combustie a probei; *B* — zonă de combustie și piroliză; *C* — zonă de oxidare catalitică a substanțelor organice rămase nedescompuse și de reținere a halogenilor; *D* — zonă de amalgamare și dezamalgamare a vaporilor de mercur; *E* — tub din cuarț interior; *G* — zonă de introducere a probei; *H* — rezistența de încălzire; *I* — termocuple; *J* — tub de introducere a aerului de răcire; *K* — orificii de ieșire a aerului cald; *L* — material termoizolant.

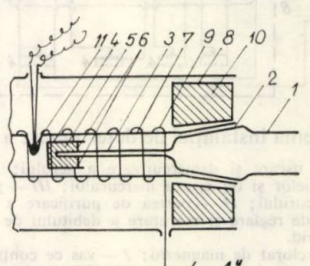



Fig. 2. Zona de introducere a probei: *1* — tub de cuarț pentru admisia aerului purificat; *2* — șlif; *3* — tub de cuarț cu diametrul de 3 mm și lungimea de 30 mm; *4* — tub de cuarț închis într-o parte cu diametrul de 9 mm și lungimea de 18 mm; *5* — vată de cuarț; *6* — puncte de sudură între tuburile 3 și 4; *7* — tubul interior al cuptorului; *8* — tubul exterior al cuptorului; *9* — rezistență de încălzire; *10* — material refractar; *11* — termocuplu.

În figura 3 se prezintă schema instalației de determinare a mercurului care este compusă din patru părți: *I*, partea de uscare și demercurizare a aerului; II, partea de piroliză a probelor și reținere a mercurului; *III*, partea de determinare a mercurului; *IV*, partea de purificare a gazelor ce ies din instalație, de reglare și măsurare a debitului de gaz aspirat de pompa de vid. Aerul trecut prin instalație este aspirat de pompa de vid *17*, uscat în vasul *1* ce conține perclorat de magneziu și demercurizat în vasul *2* care conține vată de argint. Prin deschiderea sau închiderea robinetului *16* se poate varia debitul de aer, care trece prin instalație între 0 și 200 l/h, debit ce este măsurat cu debitmetrul *14*. Autotransformatoarele *4* permit obținerea unei largi game de temperaturi în zonele A, B, C, și D ale cuptorului, măsurate cu termocuplele *5* și milivoltmetrul *6*. Robinetul cu trei căi *8* permite dirijarea curentului de gaz, care iese din cuptor, fie direct în vasul de reținere a mercurului, *12*, fie în cuva de măsură a aparatului Specord. Vasul *12* conține o soluție în apă de 10% $H_2SO_4$ și 5% $KMnO_4$. Cuva de măsură a absorbției optice a vaporilor de mercur, *10*, este din sticlă și prevăzută cu ferestre de cuarț. Are diametrul de 20 mm și lungimea de 95 mm. Tubul de trecere a vaporilor de mercur din cuptor, *9*, din sticlă, are diametrul interior de 6 mm. Tubul *9* și cuva *10* sînt încălzite cu o rezistență electrică și izolate cu azbest pentru a se evita condensarea vaporilor de mercur. Gazele care trec prin tub și cuvă sînt menținute la o temperatură de 80—90°C. Vasul *13* are rolul de vas-tampon și de reținere a picăturilor de soluție din vasul *12*, care ar putea ajunge la debitmetrul *14*, blocîndu-i funcționarea. După efectuarea analizei, cu ajutorul suflătorului *7*, se poate răci mai repede aparatul, în vederea introducerii unei noi probe.

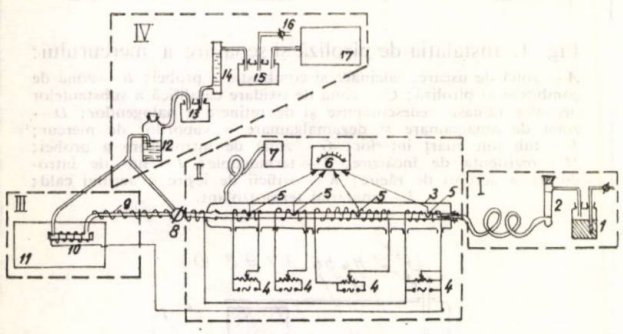



Fig. 3. Schema instalației de determinare a mercurului:

*I* — partea de uscare și demercurizare a aerului; *II* — partea de piroliză a probelor și reținere a mercurului; *III* — partea de determinare a mercurului; *IV* — partea de purificare a gazelor ce ies din instalație, de reglare și măsurare a debitului de gaz aspirat de pompa de vid.
*1* — vas cu perclorat de magneziu; *2* — vas ce conține 10 g fir de argint de 0,05 mm; *3* — cuptorul de piroliză al probelor, de reținere și de desorbție al mercurului; *4* — autotransformatoare de alimentare a rezistențelor de încălzire; *5* — termocuple; *6* — galvanometru; *7* — suflător de aer pentru răcirea instalației; *8* — robinet cu trei căi; *9* — tub de trecere a vaporilor de mercur cu rezistență de încălzire; *10* — cuvă de măsură; *11* — spectrofotometru UV VIS; *12* — vas cu acid sulfuric — permanganat de potasiu pentru absorbția vaporilor de mercur; *13* — vas-tampon și de reținere a picăturilor din soluția de absorbție a mercurului; *14* — debitmetru; *15* — vas-tampon; *16* — robinet de reglare a debitului de aer ce trece prin instalație; *17* — pompă de vid.

*Modul de lucru*

Se pregătește pentru măsurare spectrofotometrul Specord și se încălzesc zonele B, C și D ale instalației de piroliză și separare a mercurului (fig. 1) la temperaturile de 800—900°C, 350—400°C și respectiv 100—140°C, zona A rămînînd rece. După atingerea temperaturilor optime se pune în funcțiune pompa de vid *17* și cu robinetul *16* (fig. 3) se reglează debitul de aer prin instalație la 15—20 l/h. Robinetul *8* permite trecerea aerului numai spre vasul de absorbție *12*. Se oprește pompa de vid și se introduce proba de analizat în tubul *4*, figura 2, (maximum 1 ml) care se fixează apoi la cuptor. Se pune în funcțiune din nou pompa de vid și se verifică (eventual se reglează din nou) debitul. Nu se lasă să circule aer prin instalație decît prin filtrul de vată de argint, pentru ca vaporii de mercur care pot fi prezenți în atmosfera de lucru să nu pătrundă în instalație. Dacă mercurul este în cantități neglijabile în atmosfera de lucru, nu mai este necesar de a opri pompa de vid înainte de introducerea probei de analizat. Se cuplează alimentarea electrică la înfășurarea de încălzire a zonei A, astfel ca după un minut temperatura să fie de 150°C, iar apoi se ridică tensiunea la o valoare mai mare astfel ca după alte *4* minute temperatura în zonă să ajungă la 600°C. În primul minut are loc evaporarea apei, apoi calcinarea, combustia și piroliza probei. Din gazele rezultate după piroliza probei în zona B și reținerea halogenilor, în zona C, are loc reținerea mercurului în zona D. După 5 minute de la începerea încălzirii probei, se rotește robinetul *8* astfel ca gazele să fie trecute prin cuva de măsură a aparatului Specord. Aparatul este reglat pentru măsurarea absorbției optice la lungimea de undă de 253,7 nm în funcție de timp. Se lucrează pe scala 80—100% transmisie. Se mărește debitul la 60 l/h și se etalonează aparatul. Se închide robinetul *8* și se încălzește zona D timp de 1 minut. După un minut în această zonă temperatura trebuie să fie de 400°C. Se pune în funcțiune înregistrarea la aparatul Specord și prin rotirea robinetului *8*, se permite trecerea gazelor prin cuva de măsură. Vaporii de mercur desorbiți de pe amalgamul de aur sînt înregistrați sub formă de pic. După aproximativ 20 secunde se oprește funcționarea înregistratorului la aparatul Specord și se dirijează curentul de gaz spre vasul de absorbție *12*. Se continuă încălzirea zonei de amalgamare încă patru minute, menținînd debitul de gaz la 60 l/h pentru îndepărtarea eventualelor impurități de pe vata de cuarț pe care este depus aur. În acest fel se realizează și o activare a aurului. După aceea se întrerupe alimentarea rezistențelor cuptorului și se răcește cu ajutorul unui curent de aer furnizat de suflătorul *7*.

## Rezultate și discuții

În figura 4 se prezintă variația randamentului de reținere a mercurului pe vata de cuarț impregnată cu aur, în funcție de temperatura acesteia, la un debit de trecere a gazelor de 20 l/h. S-a lucrat cu o probă care conține 4,4 μg mercur. Se constată o reținere cantitativă a mercurului pentru temperaturi de pînă la 140°C. Reținerea mercurului s-a făcut la o tempe-

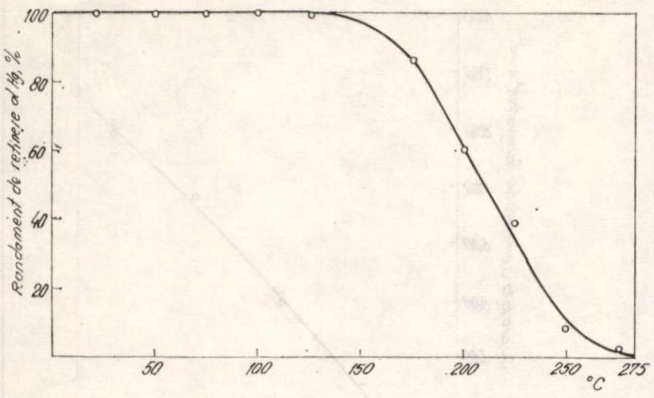



Fig. 4. Variaţia randamentului de reţinere a mercurului pe vata de cuarţ impregnată cu aur în funcţie de temperatura acesteia şi pentru un debit de gaz de 20 l/h.

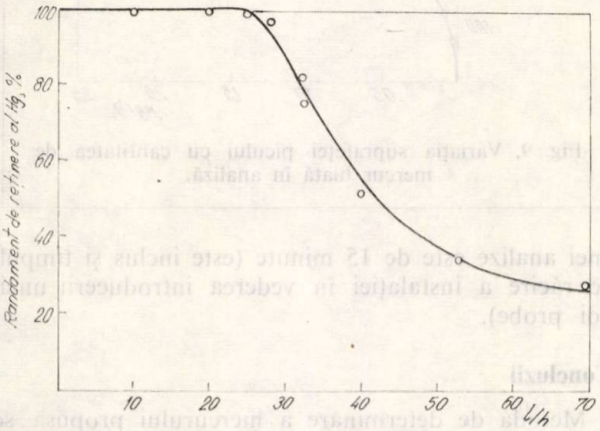



Fig. 5. Variaţia randamentului de reţinere a mercurului pe vata de cuarţ impregnată cu aur în funcţie de debitul de gaz ce conţine vaporii de mercur şi pentru o temperatură de 125°C.

ratură a zonei de amalgamare de 100—140°C, pentru a se evita condensarea apei pe aur, care ar putea reduce foarte mult randamentul reţinerii mercurului. Temperatura în zonă se menţine între limitele indicate anterior prin trecerea gazelor fierbinţi, care ies din zona C a cuptorului (fig. 1). Temperatura se urmăreşte continuu cu ajutorul termocuplului *5* şi al milivoltmetrului *6* (fig. 3).

În figura 5 se prezintă variaţia randamentului de reţinere a mercurului în funcţie de debitul de gaz ce trece prin cuptor, pentru o temperatură a zonei de amalgamare de 125°C şi o probă conţinînd 4,4 μg mercur. Se constată o reţinere cantitativă a mercurului pentru debite de trecere a gazelor de maximum 25 l/h. Pentru debite mai mari timpul de contact nu este suficient de mare, ceea ce determină o reducere accentuată a randamentului de reţinere.

Pentru determinarea absorbţiei optice a vaporilor de mercur cele mai bune rezultate s-au obţinut atunci cînd amalgamul de aur a fost mai întîi încălzit, fără trecerea aerului prin cuptor, pînă la desorbţia completă a mercurului, iar apoi vaporii rezultaţi au fost antrenaţi cu un curent de aer în cuva spectrofotometrului.

În acest mod s-au obţinut înregistrări sub formă de picuri nete. Dacă încălzirea amalgamului se face în condiţiile trecerii aerului, înregistrările obţinute sînt în formă de picuri plate cu înălţimea de 2—3 ori mai mică decît în cazul anterior.

În figura 6 se prezintă variaţia înălţimii picului (curba *1*) şi variaţia lăţimii, la jumătatea înălţimii picului (curba *2*) în funcţie de debitul de aer cu care sînt antrenaţi vaporii de mercur în cuva spectrofotometrului. S-a lucrat cu o probă ce conţine 0,1 μg Hg. Se constată o scădere continuă a lăţimii picului cu creşterea debitului, în timp ce înălţimea rămîne practic constantă în domeniul 40—80 l/h. Toate determinările ulterioare s-au efectuat la un debit de antrenare al vaporilor de mercur de 60 l/h, pe care îl considerăm optim.

Etalonarea aparatului s-a făcut cu soluţii cu titrul cunoscut de azotat mercuric şi clorură mercurică. Rezultatele sînt identice.

În figura 7 se prezintă aspectul semnalelor înregistrate cu aparatul Specord pentru diferite cantităţi

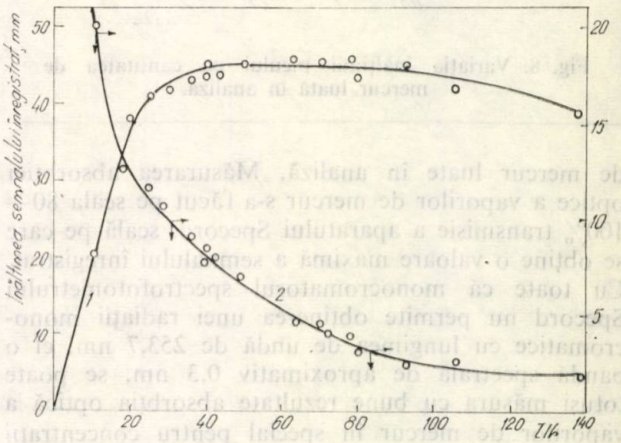



Fig. 6. Variaţia înălţimii semnalului înregistrat (curba 1) şi a lăţimii la jumătatea înălţimii, cu debitul de gaz, pentru o probă de 0,1 μg mercur.

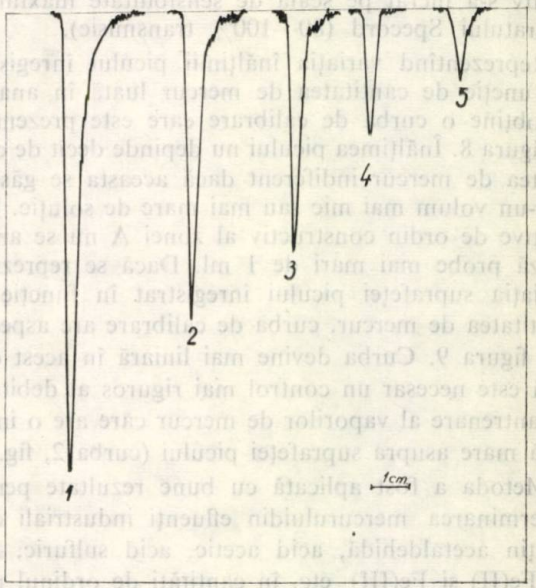



Fig. 7. Aspectul semnalelor înregistrate pentru diferite cantităţi de mercur luate în analiză: *1*—1,72 μg; *2*—0,57 μg; *3*—0,23 μg; *4*—0,046 μg; *5*—0,023 μg.

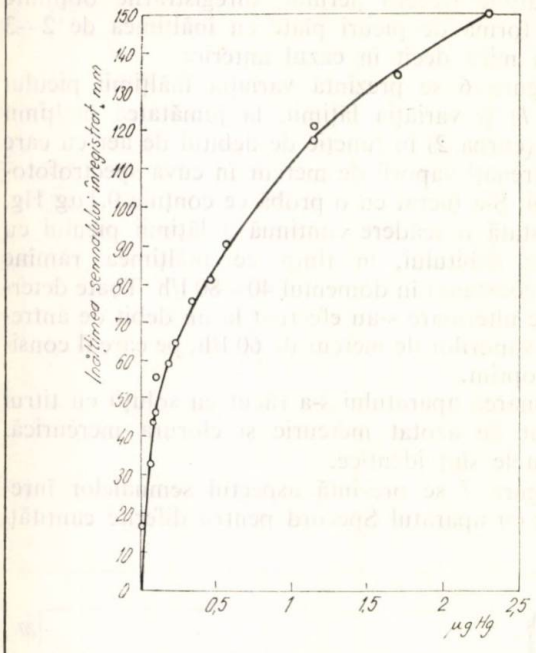



Fig. 8. Variația înălțimii picului cu cantitatea de mercur luată în analiză.

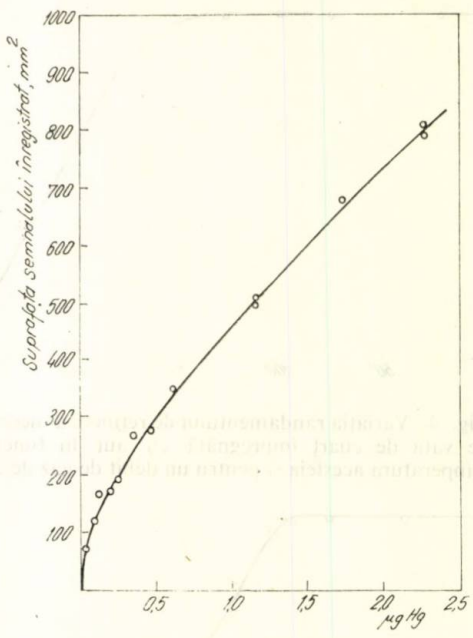



Fig. 9. Variația suprafeței picului cu cantitatea de mercur luată în analiză.

de mercur luate în analiză. Măsurarea absorbției optice a vaporilor de mercur s-a făcut pe scala 80—100% transmisie a aparatului Specord, scală pe care se obține o valoare maximă a semnalului înregistrat. Cu toate că monocromatorul spectrofotometrului Specord nu permite obținerea unei radiații monocromatice cu lungimea de undă de 253,7 nm, ci o bandă spectrală de aproximativ 0,3 nm, se poate totuși măsura cu bune rezultate absorbția optică a vaporilor de mercur în special pentru concentrații mici a acestora în gazul ce trece prin cuva de măsură. Pentru concentrații mari a vaporilor de mercur se obține o aplatizare a semnalului înregistrat. Din acest motiv s-a lucrat pe scala de sensibilitate maximă a aparatului Specord (80—100% transmisie).

Reprezentînd variația înălțimii picului înregistrat în funcție de cantitatea de mercur luată în analiză se obține o curbă de calibrare care este prezentată în figura 8. Înălțimea picului nu depinde decît de cantitatea de mercur indiferent dacă aceasta se găsește într-un volum mai mic sau mai mare de soluție. Din motive de ordin constructiv al zonei A nu se analizează probe mai mari de 1 ml. Dacă se reprezintă variația suprafeței picului înregistrat în funcție de cantitatea de mercur, curba de calibrare are aspectul din figura 9. Curba devine mai liniară în acest caz, însă este necesar un control mai riguros al debitului de antrenare al vaporilor de mercur care are o influență mare asupra suprafeței picului (curba 2, fig. 6).

Metoda a fost aplicată cu bune rezultate pentru determinarea mercuruluidin efluenți industriali care conțin acetaldehidă, acid acetic, acid sulfuric, ioni de Fe(II) și Fe(III) etc. în cantități de ordinul procentelor. S-au obținut aceleași valori pentru conținutul de mercur al probelor atît prin analiza directă a acestora, cît și prin metoda adaosurilor. Durata unei analize este de 15 minute (este inclus și timpul de răcire a instalației în vederea introducerii unei noi probe).

## Concluzii

Metoda de determinare a mercurului propusă se remarcă printr-o bună sensibilitate, limita inferioară de determinare fiind de 0,01 p.p.m. mercur (volumul maxim al probei de analizat este de 1 ml). Sensibilitatea poate fi mult îmbunătățită prin utilizarea unor cuve de măsură a absorbției optice a vaporilor de mercur mai lungi și prin luarea unor volume mai mari de probă în analiză. Determinarea mercurului se poate face din probe în care acesta se găsește atît sub formă de compuși anorganici cît și organici, tratamentul termic al probelor transformînd mercurul în stare de vapori atomici, indiferent de forma în care acesta s-a găsit anterior. Deși metoda a fost aplicată pentru analiza unor produși lichizi, ea poate fi aplicată și pentru determinarea mercurului din produși gazoși sau solizi. Metoda este rapidă și poate fi automatizată. Pentru efectuarea determinărilor nu sînt necesari reactivi. Acest lucru îmbunătățește precizia determinărilor, deoarece mulți reactivi conțin urme de mercur.

**Bibliografie**

1. HATCH, W. R. și OTT, W. L., Analyt. Chem., **40**, 1968, p. 2085.
2. LINDSTADT, G., Analyst, **95**, 1970, p. 264.
3. * * * Analytical Methods Committee, Analyst, **90**, 1965, p. 515.
4. BAILEY, B. W. și LO, F. C., Analyt. Chem., **43**, 1971, p. 1525.
5. KIMURA, Y. și MILLER, V. L., Analyt. Chim. Acta, **27**, 1962, p. 325.
6. RAINS, T. C. și MENIS, O., J. Assoc. Off. Anal. Chem., **55**, 1972 p. 1339.
7. EL-AWADY, A. A., MILLER, R. B. și CARTER, M. J., Analyt. Chem.,, **48**, 1976, p. 110.
8. AYEMIAN, H. și CHAN, A. S. Y., Analyt. Chem., **50**, 1978, p. 13.
9. KIEMENEIJ, A. M. și KLOOSTERBOER, J. G., Analyt. Chem., **48**, 1976. p. 575.
10. THOMAS, R. J., HAGSTROM, R. A. și KUCHAR, E. J., Analyt. Chem., **44**, 1972, p. 512.
11. NICHOLSON, R. A., Analyst, **102**, 1977, p. 399.
12. ULFARSON, U., Acta Chem. Scand., **21**, 1967, p. 641.
13. LIDUMS, V. și ULFARSON, U., Acta Chem. Scand., **22**, 1968, p. 2150.

* * *

VIRGIL ARMEANU
SANDA VIŞAN

# Studiu spectrofotometric al sistemului α-furoinoximă—vanadiu pentavalent

D.C. 543.42.062:546.881.5

**The reaction of α-furoinoxime and pentavalent vanadium was studied by spectrophotometry. Between the vanadium and the furoinoxime a complex stable combination is established, which has a maximum absorption at pH ⩽ 0,7. The composition of the complex combination is: metal: ligand = 1. The stability constant is $2 \cdot 2 \cdot 10^3$. The influence of some solvents on the absorption spectra was studied. The α-furoinoxime permits the determining of the pentavalent vanadium in concentrated solutions of 1—7 μgV/cm³.**

Odată cu dezvoltarea tehnologiei vanadiului şi a combinaţiilor lui s-au înmulţit şi problemele de analiză a vanadiului aflat la diferite stări de valenţă, singur sau însoţit de alte elemente. Literatura de specialitate din ultimii ani indică preocuparea chimiştilor analişti pentru aflarea de metode cît mai sensibile, specifice şi rapide pentru analiza acestui element.

Se cunosc metode de analiză gravimetrice, volumetrice, potenţiometrice, polarografice, spectrofotometrice şi prin absorbţie atomică pentru vanadiu aflat sub toate formele de valenţă (II, III, IV, V). Din acest ansamblu, metodele spectrofotometrice şi în special cele care utilizează reactivi organici de culoare, continuă să preocupe pe chimiştii analişti, deoarece sînt comode, rapide şi sensibile.

Din clasa oximelor au fost propuse ca reactivi organici de precipitare, sau de culoare o serie de α-hidroxioxime (aciloinoxime): α-benzoinoxima [1], 3,5-dicloro — 2-hidroxiacetofenonoxima, 5-cloro — 2-hidroxi — 4-metilacetofenoxima [2], 2-hidroxi — 5-metilpropriofenonoxima [3].

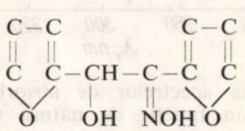
Feigl [4] a propus α-furoinoxima ca reactiv pentru determinarea cuprului bivalent şi a observat acţiunea acestui reactiv asupra altor cationi, printre care şi vanadiul.

În cadrul acestei lucrări se aprofundează studiul reacţiei dintre ionul $V^{5+}$ şi α-furoinoximă pe cale spectrofotometrică.

Cu vanadiul pentavalent, α-furoinoxima formează la $p$H < 1 o combinaţie complexă de culoare galben — maro, solubilă în apă şi insolubilă în benzen, tetraclorură de carbon, cloroform.

*Reactivi şi aparatură*

α-Furoinoxima,



a fost sintetizată după metoda indicată de Armeanu şi Iancu [5]. Reactivul este practic insolubil în apă şi de aceea s-a dizolvat în alcool etilic 25%. Soluţiile de reactiv s-au păstrat la rece şi întuneric, maximum şapte zile, evitîndu-se astfel alterarea lor în timp.

Soluţiile de vanadiu pentavalent s-au obţinut din $VOSO_4 \cdot H_2O$ şi au fost analizate prin titrare cu $KMnO_4$ (metoda Lundell şi Knowles [7]). Oxidarea $V^{4+}$ la $V^{5+}$ s-a realizat cu $Na_2O_2$ în prezenţă de acid sulfuric.

Spectrele electronice s-au înregistrat cu aparatul Spekord UV — VIS, iar $p$H-ul s-a măsurat cu un $p$H-metru LBS-66. Punctul de topire s-a măsurat cu un aparat tip Boetius.

*Spectre electronice*

În domeniul UV, la $p$H ⩽ 0,5, α-furoinoxima prezintă o bandă intensă, corespunzătoare unei tranziţii de tip $\pi \rightarrow \pi^*$, cu maximul la $\lambda = 272$ nm ($\varepsilon = 13984$ $cm^{-1}mol^{-1}l$), aparţinînd sistemului cromofor existent în furfurol [8] şi un palier în domeniul $\lambda = 296—325$ nm ($\varepsilon = 2252—2064$). Acest palier este provocat de existenţa în moleculă a grupării oximino (: C = NOH), ai cărei electroni neparticipanţi de la atomii de azot intră în conjugare cu sistemul furfurolic.

Combinaţia complexă formată între ionul de vanadiu pentavalent şi α-furoinoximă prezintă o bandă intensă la $\lambda = 281$ nm ($\varepsilon = 57310$) şi un palier la $\lambda = 296—310$ nm ($\varepsilon = 50305—42664$).

În urma reacţiei α-furoinoximei cu ionul V (V) se produce deplasarea şi intensificarea benzii corespunzătoare tranziţiei $\pi \rightarrow \pi^*$ şi în mod deosebit a benzii corespunzătoare tranziţiei $\eta \rightarrow \pi^*$. Aceste efecte observate, batocrom şi hipercrom, sînt argumente pentru posibilitatea complexării V (V) cu α-furoinoximă.

În domeniul vizibil se observă acelaşi efect hipercrom în spectrul combinaţiei complexe faţă de spectrul oximei.

În figura 1 sînt prezentate spectrele de absorbţie ale combinaţiei complexe, oximei şi ionului V (V).

Din studiul spectrelor de absorbţie s-a ales ca lungime de undă pentru determinările ulterioare

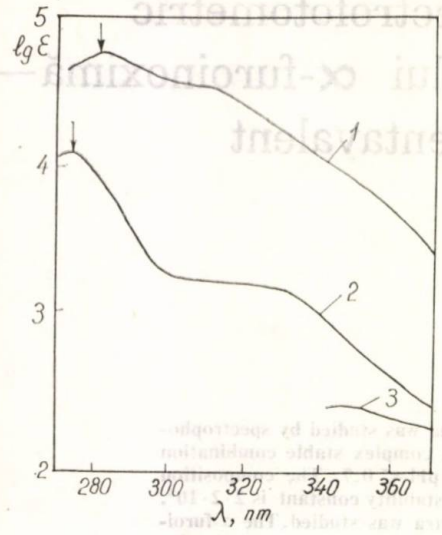



Fig. 1. Spectre de absorbție:
*1* — combinația complexă; *2* — α-furoinoxima; *3* — vanadiu pentavalent (obținut din sulfat de vanadil oxidat cu peroxid de sodiu și acid sulfuric).

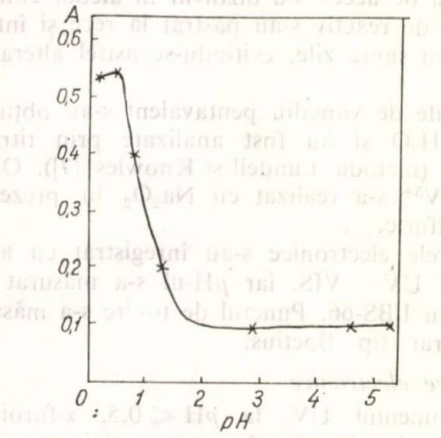



Fig. 2. Variația absorbanței soluțiilor cu *p*H — ul. Concentrațiile soluțiilor: vanadiu = oximă = $4.10^{-3}$M.

$\lambda$ = 349 nm, la care vanadiu și oxima prezintă coeficienți molari de absorbție mici ($\varepsilon$ = 330 $cm^{-1}mol^{-1}l$ și respectiv $\varepsilon$ = 711 $cm^{-1}mol^{-1}l$). Combinația complexă are un coeficient molar de absorbție de $\varepsilon$ = = 8057 $cm^{-1}mol^{-1}l$. Spectrele au fost trasate față de apă distilată ca martor.

*Influența pH-ului*

În figura 2 este reprezentată variația absorbției soluției combinației complexe formate între V(V) și α-furoinoximă la diverse *p*H-uri, la $\lambda$ = 349 nm. Se observă că valoarea maximă a absorbției este obținută la *p*H = 0,7. În domeniul *p*H $\leqslant$ 0,7, variațiile de absorbanță sînt foarte mici, dar peste valoarea de *p*H = 0,7 absorbanța scade brusc. S-a ales pentru lucru valoarea de *p*H $\leqslant$ 0,7, obținută prin adăugarea la un volum total de 25 $cm^3$, 1 $cm^3$ de acid sulfuric 98%.

*Stabilitatea în timp. Influența temperaturii*

Echilibrul reacției V(V) cu α-furoinoximă se atinge destul de greu și anume după 11 ore (fig. 3), după care absorbanța rămîne constantă 48 ore.

Pentru mărirea vitezei de reacție s-a încălzit soluția conținînd combinația complexă pe baia de apă la aproximativ 100°C, timp de două minute. După răcire s-a observat că absorbanța soluției atinge o valoare pe care în condiții blînde (fără încălzire) o atinge după 11 ore. Soluția este stabilă 48 ore. Încălzirea soluției pe baia de apă timp de cinci minute nu a adus modificări ale absorbanței. După zece minute de încălzire însă, echilibrul este distrus, observîndu-se chiar precipitarea.

*Influența solventului asupra spectrelor de absorbție*

Combinația complexă este solubilă în apă și aparent solubilă în alcool etilic, metilic, *n*-butilic, acetonă, dioxan. Nu se extrage în benzen, tetraclorură de carbon, sulfură de carbon, pentan, dicloretan, ciclohexanonă.

În figura 4 sînt redate spectrele de absorbție în UV ale combinației complexe în diverși solvenți.

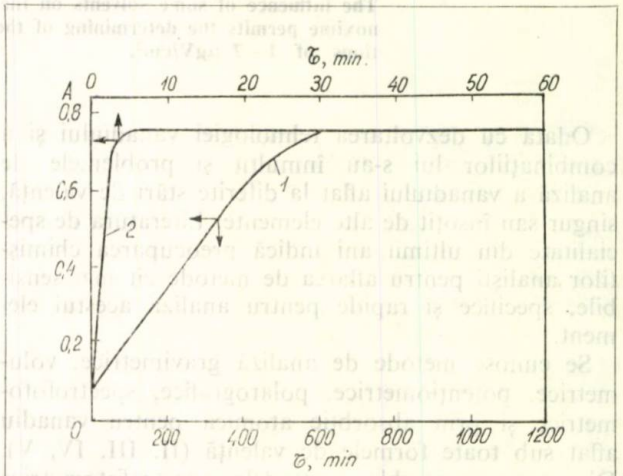



Fig. 3. Variația absorbanței soluțiilor în timp:
*1* — soluții la temperatura de 20°C; *2* — soluții încălzite la aproximativ 100°C și răcite.

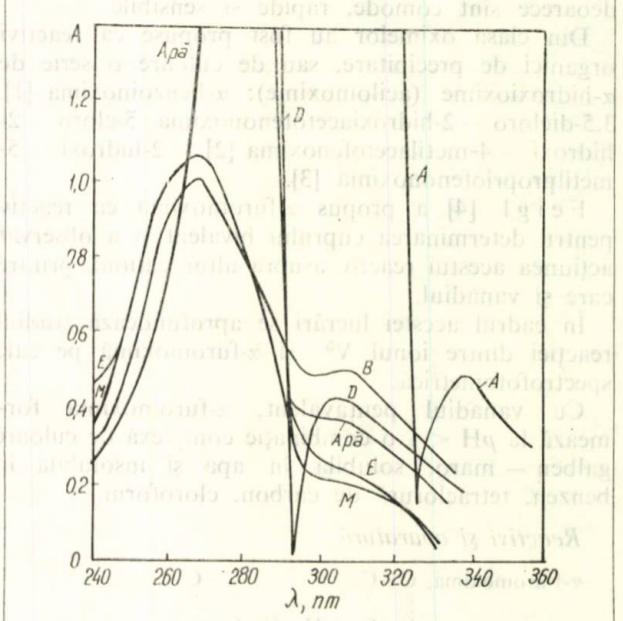



Fig. 4. Variația spectrelor de absorbție ale α-furoinoximei în funcție de natura solventului:
Spectre în: *A* — acetonă; *B* — *n*-butanol; *D* — dioxan; *E* — etanol; *M* — metanol.

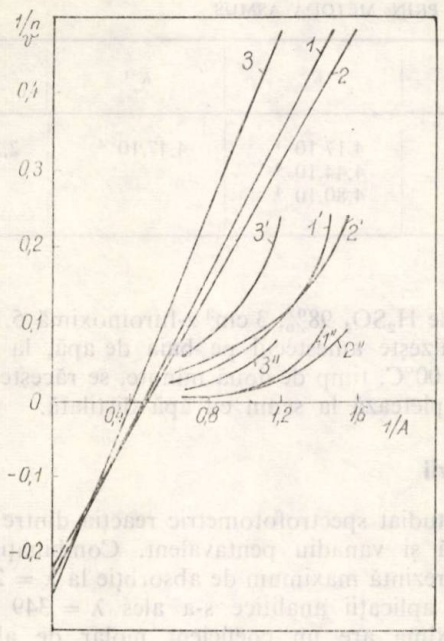



Fig. 5. Determinarea constantei de stabilitate prin metoda Asmus. Curbele 1, 2, 3 — pentru $n = 1$; curbele 1′, 2′, 3′ — pentru $n = 2$; curbele 1″, 2″, 3″ — pentru $n = 3$. Numerotarea curbelor 1, 2, 3 s-a făcut conform tabelului 1.

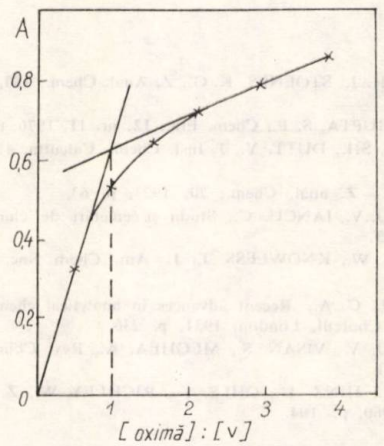



Fig. 6. Metoda raporturilor molare pentru stabilirea compoziției combinației complexe. Concentrația soluției de vanadiu = concentrația soluției de oximă = $4.10^{-3}$M.

Din studiul acestor spectre și al spectrelor oximei în solvenții respectivi s-a ajuns la concluzia că în acetonă, dioxan, *n*-butanol, metanol și etanol nu se formează combinația complexă (spectrele fiind identice). Lucrînd la concentrații mai mari pentru domeniul vizibil s-a observat precipitarea unui compus de culoare maro.

Așadar, combinația complexă este solubilă și stabilă numai în apă, în condițiile descrise anterior.

*Compoziția și constanta de stabilitate a combinației complexe*

Compoziția și constanta de stabilitate ale combinației complexe s-au determinat prin metoda Asmus [9]. Condițiile de lucru: $\lambda = 349$ nm, $pH \leqslant 0{,}7$, încălzire la aproximativ 100°C, pe baia de apă, timp de două minute și răcire.

Constanta de instabilitate s-a calculat cu relația:

$$K^{-1} = -\frac{b_n^0}{v^n \cdot A_0}$$

în care:

$K$ reprezintă constanta de stabilitate;
$b_0$ — concentrația oximei, mol.$l^{-1}$;
$v$ — volumul soluției de oximă, cm³;
$n$ — raportul metal : ligand;
$A$ — absorbanța soluției;
$A_0$ — ordonata la origine a curbei $1/vn = f(1/A)$.

În tabelul 1 și figura 5 se prezintă condițiile și reprezentarea grafică utilizate în calculul constantei de instabilitate și respectiv, a constantei de stabilitate.

Reprezentarea grafică este liniară pentru raportul metal : ligand = 1. Deci $n = 1$.

Raportul de combinare metal : ligand s-a verificat și prin metoda raporturilor molare (fig. 6). S-a confirmat astfel compoziția complexului, $n = 1$.

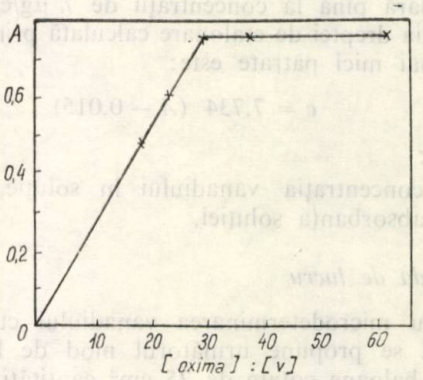



Fig. 7. Variația absorbanței soluției cu cantitatea de reactiv. Concentrațiile soluțiilor: vanadiu-$4 \cdot 10^{-4}$ M, oximă — $5.10^{-3}$ M.

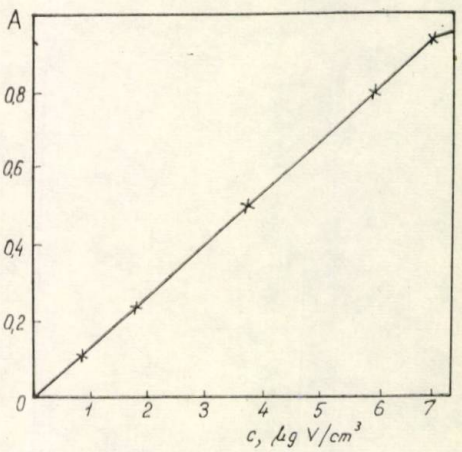



Fig. 8. Variația absorbanței soluției cu concentrația vanadiului. Concentrațiile soluțiilor: vanadiu — $2.10^{-4}$ M, oximă — $5.10^{-3}$ M.

**Tabelul 1**

CALCULAREA CONSTANTEI DE STABILITATE PRIN METODA ASMUS

| Nr. crt. | Concentrația vanadiului, M | Concentrația oximei, M | $v$, cm³ | $A_0$ | $K^-$ | $\overline{K}^{-1}$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $4{,}0.10^{-3}$ | $5.10^{-3}$ | 50 | −0,240 | $4.17.10^{-4}$ | $4{,}47.10^{-4}$ | $2{,}2.10^{-3}$ |
| 2 | $1{,}2.10^{-3}$ | $5.10^{-3}$ | 50 | −0,225 | $4{,}44.10^{-4}$ | | |
| 3 | $2{,}0.10^{-3}$ | $3.10^{-3}$ | 25 | −0,250 | $4{,}80.10^{-4}$ | | |

*Cantitatea maximă de reactiv necesară reacției de complexare*

S-a stabilit experimental care este cantitatea maximă de reactiv necesară reacției de complexare. Variația absorbanței soluției cu cantitatea de reactiv este prezentată în figura 7. Absorbanța soluției de complex rămîne constantă de la un exces de reactiv de 30 de ori (molar). Pentru stabilirea metodei de analiză s-a ales un exces de oximă de 37,5 ori.

*Legea Bouguer — Lambert — Beer*

S-a determinat domeniul de valabilitate al legii Bouguer — Lambert — Beer (fig. 8). Relația dintre absorbanța soluției și concentrația soluției de vanadiu este liniară pînă la concentrații de 7 μg/cm³.

Ecuația dreptei de etalonare calculată prin metoda celor mai mici pătrate este:

$$c = 7{,}734\ (A - 0{,}015)$$

în care:

$c$ este concentrația vanadiului în soluție, μg/cm³;
$A$ — absorbanța soluției.

*Metoda de lucru*

Pentru microdeterminarea vanadiului cu α-furoinoximă se propune următorul mod de lucru: se pun în baloane cotate de 25 cm³ cantități de 24—135 μg vanadiu, peste care se adaugă cîteva granule de peroxid de sodiu, sau 1 cm³ de apă oxigenată, 1 cm³ de $H_2SO_4$ 98%, 3 cm³ α-furoinoximă $5{,}10^{-3}$ M. Se încălzește amestecul pe baia de apă, la aproximativ 100°C, timp de două minute, se răcește și apoi se completează la semn cu apă distilată.

## Concluzii

S-a studiat spectrofotometric reacția dintre α-furoinoximă și vanadiu pentavalent. Combinația complexă prezintă maximum de absorbție la $\lambda = 280$ nm. Pentru aplicații analitice s-a ales $\lambda = 349$ nm, la care oxima are un coeficient molar de absorbție mic. S-au determinat constanta de disociere, compoziția și stabilitatea combinației complexe. Complexul este suficient de stabil și permite determinarea vanadiului pentavalent cu α-furoinoximă în domeniul 1—7 μgV/cm³.

**Bibliografie**


1. HOENES, H. J., STOENES, K. G., Z. Anal. Chem., **180**, (1—6), 1961 p. 123.
2. LAL, K., GUPTA, S. P., Chem. Era., **12**, nr. 11, 1976, p. 414.
3. PRAKASH, SH., DUTT, Y., J. Inst. Chem., Calcutta, **41**, nr. 5, 1968, p. 182.
4. FEIGL, F. — Z. anal. Chem., **70**, 1923, p. 63.
5. ARMEANU, V., IANCU, C., Studii și cercetări de chimie, **5**, nr. **3**, 1957, p. 423.
6. LUNDELL, W., KNOWLESS, J., J. Am. Chem. Soc. **43**, 1921, p 15160.
7. MITCHELL, C. A., Recent advances in analytical chemistry, vol. II, J. and A. Churcill, London, 1931, p. 236.
8. ARMEANU, V., VIȘAN, S., MEGHEA, A., Rev. Chim. **28**, nr. 10, 1977, p. 991.
9. ASMUS, E., HINZ, U., OHLS, K., RICHLEY W., Z. anal. Chem., nr. **178**, 1960, p. 104.

LADISLAU KÉKEDY

# Determinarea unor cantităţi de oxigen de ordinul părţi pe bilion

D.C. 543.063:546.21

**Literature data are reviewed concerning the continuous determination of oxygen at p.p.b. level.**

Există un număr însemnat de sisteme de mare importanţă economică care funcţionează la parametrii optimi doar în absenţa practic totală a oxigenului. Sub aspectul controlului analitic, în cazul unor asemenea sisteme se pune problema determinării continui — în lichide sau în gaze — a unor cantităţi de oxigen de ordinul părţilor pe bilion (p.p.b., $10^{-9}$). Drept exemplu amintim, că pentru prevenirea coroziunii, cazanele de mare presiune sînt alimentate cu apă deionizată, cu un conţinut de oxigen admis, sub 10 p.p.b. Drept urmare la centralele termoenergetice precum şi la alte întreprinderi care exploatează asemenea cazane se pune problema determinării oxigenului de ordinul amintit. Problema este similară şi în cazul producţiei sau utilizării de gaze foarte pure ($H_2$, $N_2$, He, Ar, etc.) a gazelor de sinteză (de ex. $N_2 + 3H_2$, $C_2H_2$, $C_2H_4$, $CH_4$, etc.), a freonului, ş.a.m.d. În cele ce urmează se vor rezuma datele din literatură privind metodele de analiză corespunzătoare.

Determinarea continuă a unor cantităţi de oxigen de ordinul amintit nu este practicabilă cu senzorii amperometrici obişnuiţi cu membrană [1], sensibilitatea acestora fiind în jur de 0,1 p.p.m. (= 100 p.p.b.). S-a încercat mărirea sensibilităţii acestor tipuri de senzori prin utilizarea unei membrane cu permeabilitate foarte ridicată faţă de oxigen [2]. Îndepărtarea totală a membranei duce de asemenea la mărirea sensibilităţii. În cazul aparatului Aquolit (Jungkalor, Dessau, R.D.G.) apa de analizat circulă printr-o celulă electrolitică cu doi electrozi, oxigenul fiind redus pe catod. În acest scop apa trebuie să aibă o conductivitate minimă de $10\,\mu S\ cm^{-1}$. În cazul unei conductivităţi mai scăzute, în celulă se adaugă marmoră. Conductivitatea foarte scăzută a apelor deionizate utilizate astăzi, limitează utilizarea metodelor bazate pe electroreducerea oxigenului. Aparatele de înregistrare continuă a conţinutului de oxigen din apele de alimentare a cazanelor elaborate mai recent şi care se aplică în practică cu rezultate satisfăcătoare se bazează pe acţiunea corosivă a oxigenului asupra taliului metalic [3, 4], pe care îl oxidează producînd ioni de taliu:

$$O_2 + 4Tl + 2H_2O = 4Tl^+ + 4OH^- \qquad (1)$$

Reacţia (1) se valorifică la evaluarea conţinutului de oxigen a probei pe mai multe căi. Hidroxidul talos fiind un electrolit tare, determină o creştere a *conductivităţii* apei, care apoi se corelează cu conţinutul de oxigen. Pe acest principiu au fost elaborate aparatele pe bază de măsurători conductometrice. În acest scop reacţia (1) a fost amplu studiată [3—13]. S-a constatat că reacţia este legată de prezenţa oxigenului, apa complet liberă de oxigen nu eliberează ioni de taliu [14]. Pe de altă parte, chiar urme de oxigen reacţionează cantitativ cu taliul [15]. Pentru ca reacţia să fie cantitativă şi în condiţiile de exploatare, viteza de curgere a apei prin coloana de taliu nu trebuie să depăşească o anumită limită caracteristică pentru fiecare coloană (10—100 ml/minut, în funcţie de volumul umpluturii de taliu). *p*H-ul apei trebuie să fie între 5 şi 10. Peste aceste limite taliul descompune apa, în afluent apar ioni de taliu şi în absenţa oxigenului. Echivalentul corespunzător de oxigen la diferite valori ale *p*H-ului au fost determinate de Richter şi Gillespie [16] găsind următoarele valori:

| *p*H | $O_2$ *echivalent, p.p.m.* |
|---|---|
| 2,0 | 13,7 |
| 3,9 | 3,6 |
| 5,5 | 0,0 |

Reacţiile chimice respective sînt:
de reducere:

$$2H^+ + 2e = H_2 \qquad pH < 5$$

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- \qquad pH > 9$$

de oxidare:

$$Tl = Tl^+ + e$$

Aceste reacţii parazitare, care determină zgomotul de fond al aparatului respectiv pot fi reduse la zero prin menţinerea *p*H-ului apei între limitele date, respectiv prin mărirea vitezei de curgere a apei prin coloană [11]. Reacţia oxigenului cu taliul a fost studiată şi de Popp [17].

Schema de principiu a aparatelor elaborate pe baza măsurătorilor conductometrice este redată în figura 1 [18]. Apa mai întîi trece prin coloanele *4* şi *5* umplute cu cationit, respectiv anionit pentru îndepărtarea urmelor de electrolit. După trecerea prin aceste coloane conductibilitatea apei scade la 0,05—0,1 $\mu S\ cm^{-1}$. Această conductibilitate este determinată în celula de conductibilitate *7* fixată înaintea coloanei de taliu *6*. Apa trece apoi prin coloana de taliu şi solubilizează o cantitate de TlOH echivalentă cu conţinutul de oxigen. Conductibilitatea mărită a apei este determinată cu ajutorul celulei de conductibilitate *7'*. Circuitul electric al sistemului sesizează diferenţa de conductibilitate, care apoi este transformată în semnal corespunzător de curent sau de tensiune. Acest semnal este proporţional cu conţinutul de oxigen al apei. În circuitul apei se mai găseşte un sistem de reglare a debitului. Acest debit constant se controlează cu debitmetrul *9*. În cazul cînd apa este tratată cu hidrazina şi ca atare conductivitatea ei este mai mare de 0,5 $\mu S\ cm^{-1}$ în circuit se mai include încă o coloană umplută cu cationit. Conductibilitatea apei, respectiv a soluţiilor apoase variind mult cu temperatura, aparatul este termostatat, respectiv conţine un circuit electric pentru compensarea variaţiei conductibilităţii cu temperatura. Aparatul se etalonează cu apă cu conţinut cunoscut de oxigen. Coloana de taliu are un volum de circa 60 $cm^3$ şi conţine aproximativ 200 g taliu foarte pur. Înainte de utilizare bucăţelele de taliu se tratează cu acid azotic pentru eliminarea stratului superficial de carbonat, apoi se spală bine cu apă distilată. Metalul astfel tratat are un aspect lucios.

*Aspecte teoretice.* Este binecunoscut că conductibilitatea electrolitică a unei soluţii de electrolit, diluată, este dată de expresia [19]:

$$\frac{1}{R} = \frac{\Lambda C}{1000} \cdot \frac{A}{l} \qquad (2)$$

unde $R$ este rezistenţa chimică determinată experimental, $\Lambda$ conductibilitatea echivalentă a electrolitului dizolvat (val $cm^{-3}$), $A$ este secţiunea, iar $l$

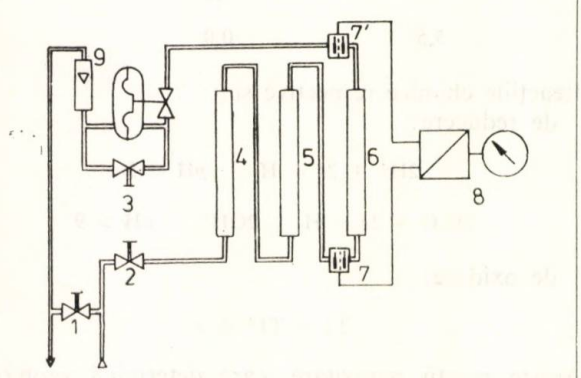



Fig. 1. Schema aparatului de determinare continuă a oxigenului pe baza reacţiei cu taliul:

*1, 2* — ventile; *3* — regulator de presiune; *4* — coloană cu cationit; *5* — coloană cu anionit; *6* — coloană cu taliu; *7, 7'* — celule de conductibilitate; *8* — circuitul de măsură cu aparatul indicator; *9* — debitmetru.

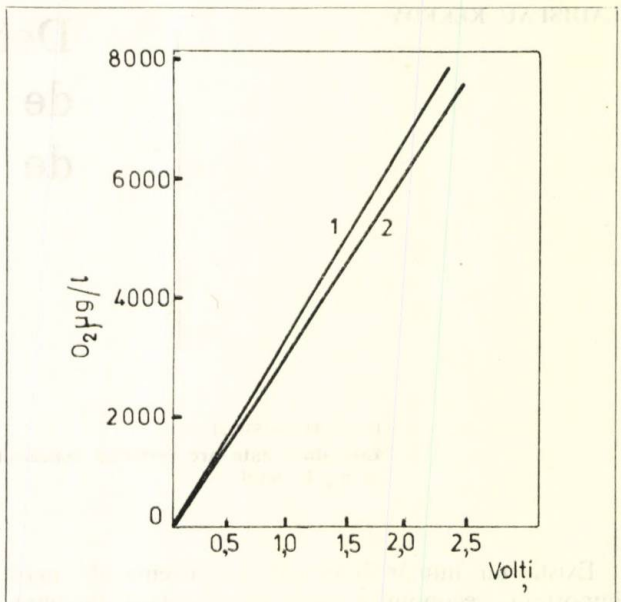



Fig. 2. Curba de etalonare a unei instalaţii de determinare continuă a oxigenului pe baza reacţiei cu taliul [5]:

*1* — curbă teoretică, debit de apă 1,2 l/oră; *2* — curbă experimentală, debit de apă 5 l/oră.

lungimea coloanei de electrolit. $l/A = \theta$ fiind constanta celulei, din (2) concentraţia electrolitului este:

$$C = \frac{10^3}{\Lambda} \cdot \frac{\theta}{R} \qquad (3)$$

Concentraţia în TlOH a apei după coloana de taliu este proporţională cu diferenţa dintre conductibilitatea de la ieşire (notată cu indicele 2) din coloană şi cea de la intrare (notată cu indicele 1). Pe baza relaţiei (3) vom avea deci:

$$C_{TlOH} = \frac{10^3}{\Lambda}\left[\frac{\theta_2}{R_2} - \frac{\theta_1}{R_1}\right] \qquad (4)$$

Deoarece echivalentul oxigenului este de 8 g/l, concentraţia corespunzătoare în oxigen va fi:

$$C_{O_2} = 8\,\frac{10^3}{\Lambda}\left[\frac{\theta_2}{R_2} - \frac{\theta_1}{R_1}\right] \qquad (5)$$

Deoarece $\theta/R = k$, este conductivitatea (conductibilitatea specifică) a soluţiei, mărimile din paranteza ecuaţiei (5) reprezintă diferenţa de conductivitate $k_2 - k_1 = \Delta k$, astfel ecuaţia (5) se poate scrie şi în forma:

$$C_{O_2} = 8\,\frac{10^3}{\Lambda}\,\Delta k \quad g/l \qquad (6)$$

Conductibilitatea echivalentă a hidroxidului de taliu a fost determinată cu mare precizie [20, 21], la 25°C fiind = 272,3 S. Astfel concentraţia oxigenului în apă, în $\mu g/l$ (= p.p.b.) va fi:

$$C_{O_2} = \frac{8}{272{,}3}\,10^9 \Delta k = 29{,}4 \cdot 10^3 \Delta k \quad \mu g/l \qquad (7)$$

Există deci o relaţie lineară între diferenţa de conductibilitate la cele două capete ale coloanei de taliu şi concentraţia în oxigen a apei care traversează coloana de taliu. Curba de etalonare se poate calcula teoretic pe baza ecuaţiei (7) cunoscînd valo-

rile numerice ale $\theta_1$, $\theta_2$, $R_1$, $R_2$ și $\Lambda_{TlOH}$. Practic, aparatele se etalonează cu apă cu un conținut cunoscut de oxigen. Limita de sensibilitate a metodei este de 2 p.p.b. (!). În figura 2 sînt redate curbele de etalonare teoretică și practică [5]. Trebuie menționat că expresia (7) este valabilă numai la concentrații mici ( $< 10^{-4}$ mol/l), căci la concentrații mai mari, $\Lambda_{TlOH}$ variază simțitor cu concentrația. Analizoare de oxigen pe bază de taliu sînt fabricate de unele firme (Union Carbide S.U.A, Siemens R.F.G., Industrial Instruments S.U.A.), respectiv au fost descrise de mai mulți autori [12, 22, 23]. Metoda conductometrică bazată pe reacția (1) este limitată la ape foarte pure, fiind inutilizabilă în medii cu salinitate ridicată, cum este cazul apelor reziduale.

În acest caz din urmă reacția (1) se valorifică utilizînd taliu radioactiv $^{204}Tl$ cu timp de înjumătățire de 3,9 ani. Se determină radioactivitatea efluentului din coloana de taliu, datorată ionilor de taliu radioactiv eliberați [16]. Sensibilitatea metodei este extrem de mare, fiind de 1 p. oxigen la $10^{12}$ p. apă. Reacția (1) chiar și în aceste condiții este completă în 5 minute, durata de contact cu taliul necesară, asigurîndu-se prin alegerea convenabilă a vitezei de curgere a apei. Majoritatea ionilor prezenți nu interferă, cu excepția azotaților, care oxidează taliul. Bazat pe acest principiu a fost elaborat un aparat portativ [24].

Esența reacției (1) este transformarea oxigenului de dozat într-o combinație ionică echivalentă. Acest principiu se poate realiza și prin reacția oxigenului cu oxidul de azot, NO [25—27]. Oxigenul din apă oxidează NO la $NO_2$, care cu apa reacționează în cadrul unei reacții de dizmutație:

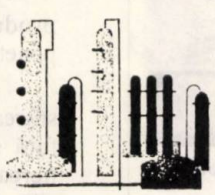
$$2NO_2 + H_2O = 2H^+ + NO_2^- + NO_3^- \qquad (8)$$

Creșterea în conductivitate se corelează cu conținutul de oxigen. Sensibilitatea metodei este în jur de 0,5 p.p.b.

Pentru determinarea urmelor de oxigen în gaze s-au elaborat metode fotometrice [28] bazate pe reacția oxigenului cu antrachinonsulfonatul de sodiu, cu leucobaza albastrului de metilen sau cu clorura cuproasă amoniacală. Varianta conductometrică se bazează pe transformarea oxigenului în $CO_2$ (prin reacție cu cărbune incandescent) sau în $P_2O_5$ (prin reacția cu fosforul). Anhidridele acide astfel formate se absorb în apă, determinîndu-se creșterea de conductivitate a acesteia. O altă metodă se bazează pe urmărirea rezistenței electrice a unui fir subțire de oxid cupros încălzit la 1050°. Oxidul cupros nestoichiometric este un semiconductor de tip *p*, rezistența căruia variază brusc în urma adsorbției de oxigen [29]. Sensibilitatea metodei este de $10^{-7}p_{O_2}$. În aparatul Elcoflux (Hartman și Braun) gazul în care se determină urme de oxigen se barbotează printr-o celulă de tip Hersch cu catod de argint și anod de plumb. Electrolitul este un tampon acetic de $p$H = 4,6. Celula funcționează pe principiul electrolizei interne, curentul debitat fiind proporțional cu conținutul de oxigen. Aparatul se etalonează cu oxigen generat pe cale coulometrică. Instrumentele bazate pe proprietatea paramagnetică a oxigenului sînt complexe și nu pot fi utilizate decît în laboratoare special dotate.

**Bibliografie**


1. KÉKEDY, L. și PIRĂU, E. M., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 245.
2. RILEY, M. și BAILEY, P. L., Kent Techn. Rev., **11**, 1974, p. 7.
3. WRIGHT, J. M. și LINDSAY, W. T. jr., Proc. Am. Power Conf., **21**, 1959, p. 706.
4. LINDSAY, W. T. jr., Pittsburg Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectroscopy, February, 1961.
5. CHENOUARD, J., DIRIAN, C. și GABILLY, R., Chimie anal., **44**, 1962, p. 334.
6. LÜCK, W., Messtechnik, **78**, 1970, p. 181.
7. LÜCK, W., Energie, **19**, 1967, p. 203.
8. KABANOVA, O. L. și ZOLOGINA, E. A., Zhur. analit. khim., **20**, 1965, p. 608.
9. KABANOVA, O. L. și BUDENII, G. G., Teploenergetika, nr. 8, 1972, p. 54.
10. DORONIN, A. N., KABANOVA, O. L. și TIMOFEEV S. A., Zhur. analit. khim., **24**, 1969, p. 274.
11. KABANOVA, O. L. și DORONIN, A. N., Zhur. analit. khim., **32**, 1977, p. 1372.
12. DANIELCZYK, Z. și MAJKOVSKI, S., Energetyka, **30**, 1976, p. 137.
13. O'HERRON, R. J., Chem. Abstr., **83**, 125605 w.
14. PLANCK, E. și URMÁNCZY, A., Z. anorg. Chem., **241**, 1954, p. 416.
15. WABER, J. T. și STURDY, G. E., J. Electrochem. Soc., **101**, 1954, p. 583.
16. RICHTER, H. G. și GILLESPIE, A. S., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1116.
17. POPP, W., Electrochim., Acta, **8**, 1963, p. 361.
18. * * * Siemens Katalog MP 11, Oktober 1977, p. 2/19.
19. KÉKEDY, L., „Analiză fizico-chimică". Editura didactică și pedagogică, București, 1969, p. 179.
20. LINDSAY, W. T. jr., Anal. Chem., **35**, 1963, p. 408.
21. KABANOVA, O. L., Zhur. neorg. khimii, **10**, 1965, p. 926.
22. ABELOV, E. S. și colab., Otkytiya Izobret., Prom., Obraz., Tovarnye Znaki, **52**, 1975, p. 99.
23. VAIDYA, V. N. și colab., India AEC, Bhabha At. Res. Centre Rep. BARC-902, 1977.
24. BEAUDET, C. și RYGAERT, J., J. Radioanal. Chem., **1**, 1968, p. 153.
25. SIGGIA, S., „Continuous Analysis of Chemical Process Systems", Wiley, New York, 1959, p. 318.
26. NOEBELS, H. J., Ann. N. Y. Acad. Sci., 1959, p. 318.
27. GUTLIKE, H., VDI Berichte, nr. 97, 1966, p. 25.
28. PIERRAIN, F., Chimie anal., **42**, 1960, p. 78.
29. MARION, F., și DUQUESNOY, A., Chimie anal., **44**, 1962, p. 331.

ANATOLIE PRONOVICI
ALECSANDRU PAVEL

# Examinarea nedistructivă, depistarea fisurărilor corosive și eliminarea acestora la sudurile mantalei unui rezervor sferic de 1000 m$^3$ pentru amoniac lichid

D.C. 620.193.4: 661.53

**The non-destructive testing methods employing penetrating liquids and magnetic powders for a 1,000 m$^3$ liquefied ammonia spherical tank, within a petrochemical technological complex, showing symptoms of stress corrosion damage are submitted. The causes of the corrosive cracks are studied, presenting the practical ways of eliminating them, respectively the corresponding cracks removal procedure.**

În cazul construcțiilor metalice sudate, suprapunerea eforturilor unitare remanente datorite ciclurilor termice de sudare, cu cele corespunzătoare condițiilor de funcționare sub sarcină, poate fi originea unei fisurări corosive atunci cînd zonele sudate, solicitate mecanic, sînt puse în contact nemijlocit și îndelungat cu medii de lucru corosive. De altfel, analiza unor avarii ale rezervoarelor sferice și cisternelor în care s-a depozitat și transportat amoniac lichid, efectuată de către Academia de științe tehnice Svejsecentralen din Danemarca [1, 2] și Institutul internațional de sudură din Paris [3, 4], au stabilit că acestea se datorau coroziunii fisurante (coroziunii sub sarcină) a amoniacului, care s-a manifestat atunci cînd au fost îndeplinite simultan următoarele trei condiții:

— materialele de bază și cele de adaos s-au dovedit sensibile la amorsarea și evoluția fenomenului dat;

— materialele respective au fost puse în contact direct și îndelungat cu mediile de lucru corosive (respectiv, cu amoniacul lichid);

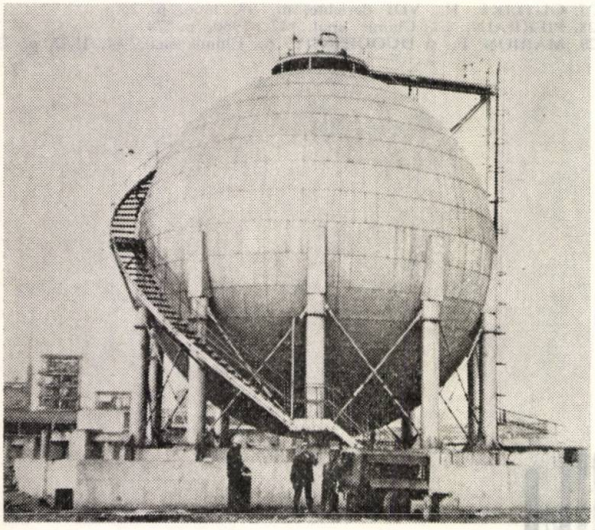


Fig. 1. Rezervorul sferic de 1000 m$^3$ pentru amoniac lichid.

— au apărut tensiuni mecanice datorite solicitării construcțiilor metalice studiate (rezervoare sferice și cisterne pentru amoniac lichid).

Pornindu-se de la aceste constatări, s-a hotărît examinarea nedistructivă a unui rezervor sferic de 1000 m$^3$ pentru amoniac lichid, din cadrul unui complex tehnologic de acrilonitril, rezervorul respectiv (fig. 1) avînd următoarele caracteristici tehnice principale: materialul de bază al mantalei — oțelul italian Idrotub 52F (oțel cu granulație fină), cu C = = max 0,20%, Si = max. 0,40%, Mn = 1,00—1,40%, S = max. 0,035%, P = max. 0,015%, V = max. 0,10%, Cr = max. 0,30%, Cu = max. 0,20%, Ni = = max. 0,30% și $\sigma_r^{20}$ = 520—620 N/mm$^2$, $\sigma_c^{20} = \sigma_{0,2}^{20} =$ = min. 360 N/mm$^2$; grosimea totală a peretelui mantalei — $s_1$ = 20 mm; mediul de lucru — amoniacul tehnic lichid; temperatura de lucru — minimum + 10°C și maximum + 22°C; presiunea de lucru — 8 bar; anul punerii în funcțiune — 1969; anul examinării nedistructive — 1972.

Lucrările de examinare s-au bazat, în principal, pe utilizarea următoarelor două metode ale defectoscopiei nedistructive [5, 6]: examinarea cu lichide penetrante și examinarea cu pulberi magnetice.

*Examinarea cu lichide penetrante.* În acest caz, examinarea sudurilor mantalei sferice a fost integrală (100%), pentru aceasta folosindu-se lichide penetrante colorate de tip Spotcheck (Anglia) și Met — L — Check (R.F.G.). În vederea aplicării metodei, s-a procedat la curățarea — pînă la luciul metalic — cu peria de sîrmă montată pe un polizor pneumatic a tuturor cordoanelor de sudură. Cu toate acestea, rezultatele examinării cu lichide penetrante nu au fost pe deplin concludente, deoarece:

— defectele existente erau sistematic astupate cu produse de coroziune, ceea ce împiedica lichidul penetrant să-și îndeplinească funcția;

— sudurile executate manual, care se examinau în starea lor brută, prezentau neuniformități de suprafață și uneori chiar șanțuri, ceea ce se solda cu reținerea lichidelor penetrante și făcea extrem de dificilă interpretarea rezultatelor obținute.

S-a reușit, totuși, să fie puse în evidență unele dintre fisurile mari din zonele de influență termică (ZIT) ale cordoanelor de sudură și, astfel, s-a constatat existența în sudurile rezervorului sferic a unora dintre efectele coroziunii fisurante a amoniacului, hotărîndu-se imediat scoaterea temporară din funcțiune a rezervorului dat.

Trebuie menționat că, în examinările efectuate, datorită astupării defectelor cu produse de coroziune și impurități diferite, fisurile au putut fi evidențiate numai la prima penetrare, repetarea acesteia soldîndu-se fie cu evidențierea foarte slabă a anumitor fisuri, fie cu „dispariția" altor fisuri evidențiate anterior.

S-a ajuns astfel la concluzia că metoda examinării cu lichide penetrante nu asigură depistarea tuturor fisurilor din cusăturile sudate, dar poate permite detectarea prezenței fenomenului de coroziune fisurantă și identificarea, respectiv localizarea fisurilor mai mari, cu lungimi de peste trei milimetri, din suduri și din ZIT, în cazul rezervoarelor sferice pentru amoniac lichid.

*Examinarea cu pulberi magnetice.* Cu această metodă s-au verificat atît îmbinările sudate propriuzise, cît și zonele de influență termică ale acestora, cu o lățime de circa 15 mm de o parte și de alta a cordonului de sudură, examinările respective efectuîndu-se pe suprafața interioară a mantalei rezervorului sferic, în scopul depistării cît mai certe a tuturor fisurilor apărute în suduri și în ZIT.

Metoda aplicată a constat din magnetizarea zonei ce trebuia examinată și aplicarea simultană, în această zonă, a unor pulberi magnetice colorate aflate în suspensie.

Pe porțiunile în care materialul — de bază sau de adaos — al mantalei conținea discontinuități, aflate la suprafața interioară sau în imediata apropiere a acesteia, în urma magnetizării se formau cîmpuri magnetice locale, de dispersie, care, acționînd ca niște magneți permanenți locali, rețineau pulberea magnetică și generau astfel — deasupra defectului — aglomerări de particule ale căror poziții, orientări și forme geometrice coincideau cu cele ale discontinuităților existente.

Observarea și examinarea acestor aglomerări de pulberi magnetice s-a făcut cu ochiul liber la lumina albă.

Sensibilitatea cea mai mare din punctul de vedere al evidențierii defectelor s-a obținut atunci cînd liniile de flux magnetic au fost perpendiculare pe dimensiunea maximă a acestora, sensibilitatea respectivă devenind minimă atunci cînd liniile fluxului magnetic erau paralele cu dimensiunea dată a defectelor. Datorită acestui fapt, pentru evidențierea atît a fisurilor orientate transversal față de axa sudurii, cît și a celor înclinate cu un anumit unghi față de aceasta, precum și a celor orientate longitudinal față de axa cusăturii sudate, a fost necesar ca magnetizarea fiecărei porțiuni examinate să se efectueze după două sau trei direcții, în funcție de tipul aparaturii utilizate, și anume:

— defectoscopul magnetic HAM 5 cu electromagnet, alimentat cu curent alternativ de 100 V și 6A, deschiderea electromagnetului fiind (fixă) de 160 mm; alimentarea electromagnetului s-a realizat, prin intermediul unui transformator integrat, din rețea (220 V, 50 Hz);

— defectoscopul magnetic Terotest 1000 cu amperaj reglabil (400—1000 A) și cu două sonde portabile care se așează de o parte și de cealaltă parte a sudurii, prin intermediul acestora din urmă trimițîndu-se curentul electric alternativ în zona examinată; evident, direcția curentului electric care circulă prin materialul zonei examinate este dată de linia ce unește sondele respective.

În vederea examinării, suprafețele au fost curățate de ulei, unsoare, rugină și alte depuneri, cu perii metalice montate pe un polizor pneumatic și apoi degresate — decapate prin pulverizare sau tamponare cu degresant — decapant de tip Spotcheck sau cu acetonă.

Pentru a se asigura un contact electric bun între sondele defectoscopului Terotest 1000, a fost necesară curățarea — prin polizare superficială — a unor benzi cu lățimea de 50 — 70 mm de o parte și de alta a cordoanelor de sudură examinate. În cazul utilizării aparatului HAM 5, această din urmă pregătire superficială nu a mai fost necesară.

Sudurile executate automat, avînd o suprafață netedă, au permis punerea în evidență a fisurilor cu o claritate satisfăcătoare. La sudurile executate manual, însă, cu însemnate neregularități, de profil, au apărut dificultăți la interpretarea rezultatelor examinărilor atît datorită slabei posibilități de observare a aglomerărilor de pulbere în dreptul fisurilor, cît și datorită aglomerărilor false de pulberi magnetice în porțiunile în care neuniformitățile suprafeței sudurilor erau pronunțate. În acest din urmă caz (suduri manuale), pentru îmbunătățirea condițiilor de observare a fisurilor, s-a impus obligativitatea ca, după curățarea suprafețelor supuse examinării, acestea să fie vopsite în alb cu o vopsea rezistentă la acțiunea uleiului și petrolului *. Pentru rezervorul în discuție, cu rezultate deosebit de bune, s-a folosit emailul alb de tip Hexol, care este un email alchidic ce se usucă în atmosferă de aer, de fabricație românească. Acest email, alb, a fost aplicat pe toate sudurile examinate, executate atît manual cît și electric, prin pensulare manuală și apoi lăsat să se usuce timp de 24 de ore.

Pentru porțiunile de sudură manuală unde, chiar după acoperirea cu vopsea albă, au apărut unele incertitudini de interpretare, din cauza aglomerărilor false deasupra locurilor cu neuniformități pronunțate, s-a procedat la repetarea examinării cu pulberi magnetice după nivelarea prin polizare a suprafeței porțiunilor respective și refacerea acoperirii cu vopsea albă.

Evidențierea defectelor folosind examinarea magnetică s-a asigurat prin utilizarea unor pulberi (particule) magnetice colorate — în negru sau în roșu — aflate în suspensie într-un lichid purtător, și anume:

— pasta magnetică neagră H3G Corrado Giani Milano, în care caz lichidul purtător a fost un amestec

* Se recomandă utilizarea vopselelor albe celulozice de tipul celei livrate în tuburi Helling, care se aplică prin pulverizare sau a emailului alb de tip Hexol, de fabricație indigenă.

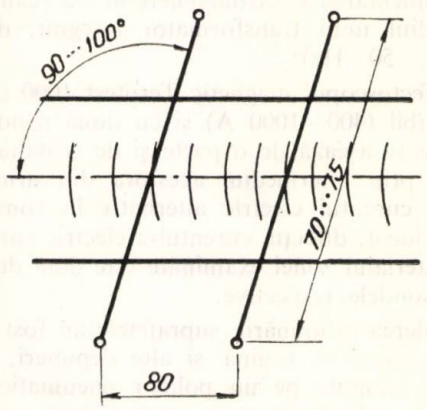



Fig. 2. Schema palpării pentru depistarea fisurilor transversale.

de petrol lampant (70—80%) şi de ulei de transformator de tip 2004 (20—30%), conţinutul în ulei crescînd cu creşterea pantei cusăturii sudate; la un litru de lichid purtător s-au adăugat 10—15 g de pastă magnetică neagră;

— pulberea magnetică neagră de tip MET-L-CHEK, în care caz lichidul purtător a fost apa sau uleiul de transformator (de tip 2004); într-un litru de apă sau de ulei s-au dizolvat 10 g de pulbere magnetică neagră (praf negru) şi 20 g de stabilizator (de tip BC 502 MET-L-CHEK, Helling).

Nu s-au utilizat pulberi magnetice fluorescente, deoarece experimentările pregătitoare efectuate nu au furnizat rezultate concludente. Trebuie observat în plus că, în acest din urmă caz, lumina lămpii UV era extrem de obositoare şi periculoasă, ceea ce făcea ca metoda respectivă să nu poată fi utilizată la un volum de examinare notabil de mare (peste 260 m de cusături sudate).

În vederea folosirii aparatului Terotest 1000, cele două sonde ale acesteia au fost reglate cu ajutorul şuruburilor de reglaj ale mînerelor de suport la distanţe de 70—75 mm în cazul palpării pentru depistarea fisurilor transversale (fig. 2) şi la distanţă de 150—180 mm în cazul palpării pentru depistarea fisurilor longitudinale şi a celor oblice (fig. 3). Regulatorul de amperaj a fost adus la intensitatea de 600—700 A.

Stabilirea distanţelor şi a amperajului la valorile menţionate s-a bazat pe experienţa acumulată în acest domeniu de către Academia de ştiinţe tehnice din Danemarca, care le-a indicat ca fiind optime [1].

În condiţiile utilizării aparatului HAM 5, palparea s-a executat numai conform schemei redate în figura 3, distanţa respectivă fiind fixă prin construcţie (la 160 mm). Datorită puterii mari a cîmpului magnetic, palparea conform schemei redate în figura 2 nu a mai fost necesară de această dată, întrucît şi fisurile din cîmpul respectiv au fost puse în evidenţă prin palparea conform figurii 3. De altfel, rezultatele experimentale obţinute pe diferite suduri au confirmat utilitatea folosirii, în cazul aparatului HAM 5, a palpării numai după schema prezentată în figura 3.

Durata de magnetizare a fost redusă la minimum şi s-a luat egală cu timpul corespunzător ungerii rapide a porţiunii respective cu suspensia magnetică, spre a evita încălzirea exagerată atît a defectoscopului magnetic şi a sondelor sale, cît şi a materialului examinat în punctele de contact cu capetele sondelor. În cazurile unor supraîncălziri ale defectoscopului sau ale sondelor acestuia, s-au făcut pauze de lucru corespunzătoare pentru răcire.

Pe lîngă dezavantajele prezentate anterior, aparatul Terotest 1000 a prezentat dificultăţi deosebite din punctul de vedere al protecţiei muncii în cazul lucrului în interiorul rezervorului sferic, din cauza introducerii unei tensiuni de 200 V în mantaua metalică. În plus, a fost necesară asigurarea protecţiei şi a controlului riguros la cablul de alimentare în zona unde era posibilă deteriorarea învelişului său electroizolant. Totodată, sistemul de alimentare al aparatului a fost prevăzut cu nulul izolat, faţă de pămînt, prin intermediul unui transformator special construit în acest scop. De remarcat că defectoscopul cu pulbere magnetică a fost legat electric la partea metalică a rezervorului sferic, asigurîndu-se o tensiune de atingere de maximum 24 V. Pe toată durata manipulării aparatului Terotest 1000, personalul operator şi cel tehnic a purtat cisme şi mănuşi electroizolante.

Aceste măsuri deosebite luate, pe linia de protecţie a muncii, nu au fost necesare în cazul utilizării aparatului HAM 5, deoarece transformatorul care alimenta electromagnetul acestuia s-a aflat în afara rezervorului sferic, în peretele metalic al mantalei introducîndu-se o tensiune de numai 100 V. Măsurile de protecţie, adoptate de această dată, s-au redus la legarea electrică, la partea metalică a rezervorului, a aparatului HAM 5 şi la folosirea de cisme electroizolante.

*Eliminarea (îndepărtarea) fisurilor.* Eliminarea, respectiv îndepărtarea fisurilor depistate s-a realizat prin polizare mecanică, pînă la dispariţia lor completă. De altfel, examinarea nedistructivă a zonelor cu fisurări corosive nu s-a considerat încheiată decît numai atunci cînd ultima examinare cu pulberi magnetice constata dispariţia totală a fisurilor depistate anterior.

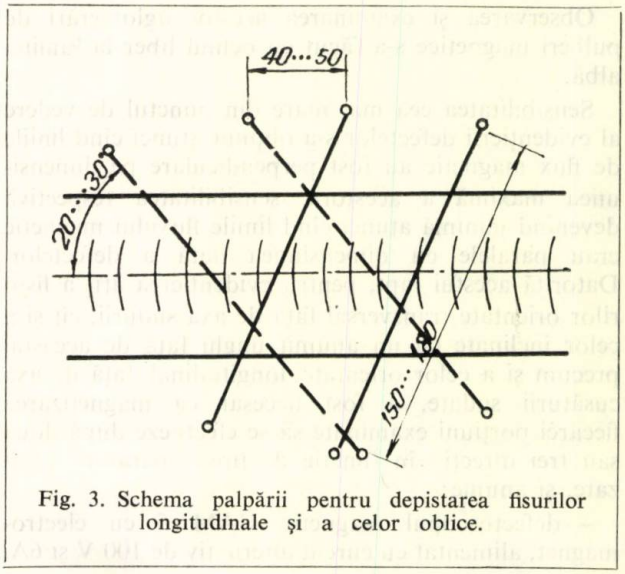
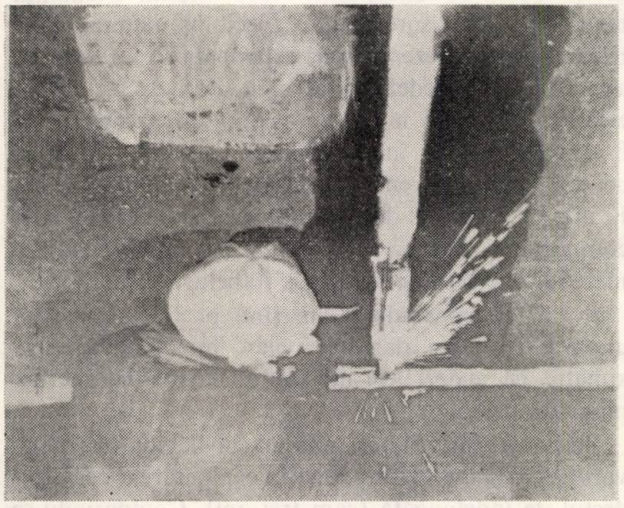


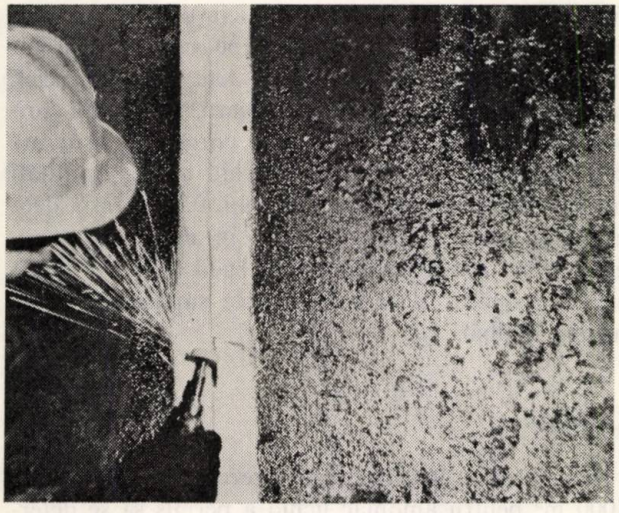

Fig. 3. Schema palpării pentru depistarea fisurilor longitudinale şi a celor oblice.

Polizarea s-a realizat cu un polizor manual cu piatră abrazivă mică şi cu turaţie mare, în acest mod asigurîndu-se o apăsare redusă pe suprafaţa metalică polizată. Operaţia s-a executat numai perpendicular pe direcţiile de fisurare (fig. 4, a şi b), în alte alternative existînd riscul aşa-zisei închideri a fisurilor în urma deformării superficiale a materialului polizat.

Polizorul utilizat a fost de tip P 40, fabricat de Întreprinderea de mecanică fină din Bucureşti cu următoarele caracteristici tehnice: puterea — 0,375 kW; presiunea de lucru — 4,5-6,5 bar; diametrul maxim al pietrei abrazive — 40 mm; frecvenţa de rotaţie (turaţia) a pietrei abrazive — min. 8000 rot/min $\cong$ 133 $s^{-1}$; masa polizorului — max. 1,2 kg. Pietrele abrazive folosite au fost, toate, cu granulaţie fină. În condiţiile polizării perpendiculare pe fisuri cu astfel de pietre, la frecvenţe de rotaţie ridicate pînă la 8000—10 000 rot/min $\cong$ 133 — 167 $s^{-1}$,

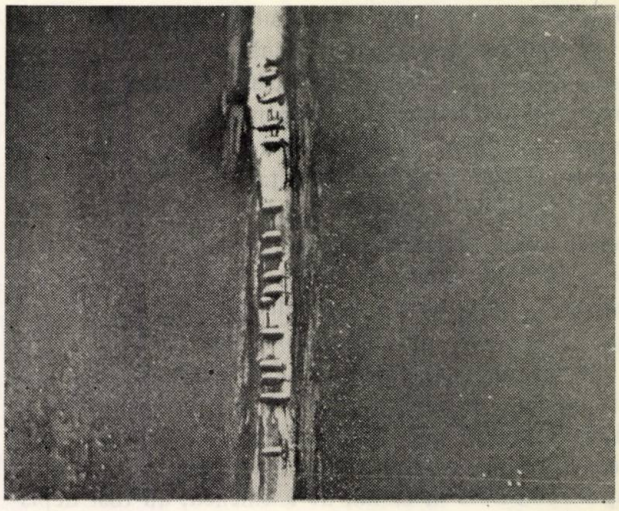


a

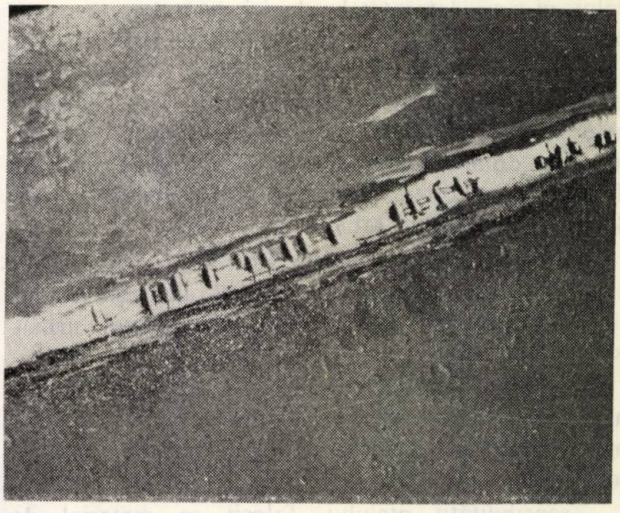


b

Fig. 4. Polizarea fisurilor.



a



b

Fig. 5. Cusăturile sudate după eliminarea (îndepărtarea) fisurilor.

s-a constatat că nici fisurile cele mai fine nu s-au mai închis.

După eliminarea (îndepărtarea) fisurilor depistate, cusăturile sudate examinate arătau aşa cum se exemplifică în figura 5.

*Tipurile de fisuri depistate*. Majoritatea fisurilor depistate au putut fi grupate în două categorii principale şi anume: fisuri datorite corosiunii fisurante în prezenţa amoniacului şi fisuri de tipul unor defecte de sudare.

Fisurarea corosivă apare la suprafaţa interioară a sudurilor, are aspectul unor ramificaţii preponderent perpendiculare pe cordonul de sudură şi este poziţionată de regulă în cordoanele de sudură şi foarte rar în zona influenţată termic (ZIT).

Pe sudurile meridiane, fisurile datorite coroziunii fisurante au fost depistate în cusăturile executate automat în uzină, adîncimea fisurilor respective nede-

păşind 6 mm sub nivelul tablei, majoritatea lor avînd o adîncime în jur de 4 mm sub nivelul tablei.

La sudurile executate manual, pe direcţia meridiană, au fost depistate numai fisuri superficiale, foarte puţine dintre acestea cu adîncimea de max. 1 mm în sudură, astfel că prin polizarea zonelor cu fisuri nu s-a ajuns niciodată la nivelul tablei.

Pe sudurile paralele executate manual s-au depistat foarte puţine fisuri datorite coroziunii fisurante şi acestea au predominat pe primele două paralele ale zonei interioare a mantalei sferice, ele avînd o adîncime de max. 2 mm sub nivelul tablei.

Se menţionează totodată că în sudurile meridiane şi paralele, executate manual, au fost depistate şi fisuri longitudinale la marginea cusăturilor respective. Pe două dintre sudurile executate automat şi apoi remediate în uzină, de asemenea, au fost depistate fisuri longitudinale. Toate aceste fisuri, însă, n-au fost datorite coroziunii fisurante în prezenţa amoniacului, ci s-au datorat tehnologiei de sudare necorespunzătoare şi defectuos aplicate în zonele indicate. De remarcat că apariţia acestor fisuri a predominat în zonele unde s-au executat remedieri ale cordoanelor de sudură şi în nodurile de sudură (întretăierea) a două suduri. Pentru îndepărtarea fisurilor de acest tip a fost necesar să se polizeze pînă la max. 8 mm sub nivelul tablei.

*Cauzele fisurărilor corosive.* Fisurările corosive care au apărut în cordoanele de sudură ale rezervorului sferic de amoniac s-au datorat, în principal, următoarelor cauze:

— prezenţei eforturilor unitare reziduale (remanente) în anumite zone superficiale interioare ale mantalei sferice, care nu a fost detensionată după terminarea montajului;

— sensibilităţii oţelului, folosit ca material de bază, la acţiunea corosivă a amoniacului în condiţii de solicitare mecanică;

— contactului îndelungat al mediului corosiv (amoniacului lichid) cu peretele metalic al mantalei sferice presurizate.

Este foarte probabil ca influenţa acestor condiţii să se pondereze în mod diferit de la un caz la altul de interes practic.

Solicitarea superficială a rezultat din suprapunerea solicitării produse de presiunea interioară şi a celei reziduale (remanente) de sudare, fisurile dezvoltîndu-se, de preferinţă, în zonele în care eforturile corespunzătoare condiţiilor de funcţionare au fost cele mai importante. De notat că se pot, totuşi, depista fisuri şi în zonele în care solicitarea este practic nulă în timpul funcţionării (fiind deci prezente numai eforturile reziduale), însă în asemenea cazuri fisurile sînt reduse ca număr şi foarte slab amorsate. În cazul rezervorului sferic examinat s-a constatat că pe cele două calote (inferioară şi superioară), executate în uzina constructoare şi detensionate termic după sudare, nu au apărut fisuri. Însă, în jumătatea (zona) inferioară a mantalei, fisurile corosive au fost numeroase, ele afectînd peste 41 de suduri meridiane (sudurile dintre diverşi segmenţi) şi primele două paralele de la partea de jos a rezervorului sferic. În cea ce-a doua jumătate (zonă), superioară, a mantalei sferice, fisurile corosive au fost mult mai reduse, ele afectînd doar patru suduri meridiane şi avînd adîncimea de max. 3 mm sub nivelul tablei, pe paralele nedepistîndu-se nici o fisură corosivă. De altfel cercetările efectuate în Danemarca au dovedit că fisurarea corosivă este mult mai puternică la sistemele (recipientele) cu perete gros, faţă de cele cu perete subţire, ca o consecinţă a solicitării mecanice (sau termomecanice) mai mari [1, 2].

De regulă, materialul de bază al rezervoarelor sferice pentru amoniac lichid, ca şi cel al rezervorului la care s-au depistat fisuri, este oţelul cu granulaţie fină. Materialul de adaos se obţine, prin topire, din electrozi de tip distinct şi are o structură diferită de cea a materialului de bază. Cercetările efectuate au arătat că aproape toate fisurile corosive s-au produs în materialul de adaos, unde s-a manifestat o tendinţă mai pronunţată spre fisurare decît în materialul de bază. Pînă în prezent, însă, experienţele efectuate nu au putut să dovedească, în mod cert, dacă anumiţi electrozi sînt mai mult sau mai puţin predispuşi la fisurare corosivă, în comparaţie cu alţii. În acest context, trebuie remarcate încercările efectuate în Franţa [3], unde s-a determinat, pe cale experimentală, comportarea diferită la coroziune fisurantă a cîtorva materiale de bază şi de adaos (tabelul 1).

Evident, deocamdată nu sînt posibile concluzii univoce definitive, dar apare clar, într-o primă aproximaţie, că materialele mai puţin tenace sînt cel mai mult afectate.

Mediul corosiv a fost amoniacul lichid, iar rezervorul sferic examinat s-a aflat în exploatare o perioadă destul de îndelungată (cam trei ani). Comparîndu-se ponderea şi extinderea fisurilor la două rezervoare sferice identice din punct de vedere constructiv — funcţional, dar cu durate de serviciu diferite, a rezultat că evoluţia în timp a fisurilor (pe o durată suficient de îndelungată) are loc relativ lent [1]. De altfel, literatura de specialitate furnizează informaţii privind posibilitatea de inhibare a coroziunii fisurante prin adăugarea în amoniacul lichid a unei cantităţi mici de vapori de apă (de exemplu, 0,2%). Însă, deocamdată, nu s-a putut dovedi, în mod concludent, eficacitatea acestor adaosuri, întrucît fisurarea corosivă a reapărut şi la rezervoarele supuse unei asemenea înhibări [1].

## Concluzii

Examinarea nedistructivă a rezervorului sferic de 1000 $m^3$ pentru amoniac lichid a permis să se determine principalele tipuri de fisuri care trebuie avute în vedere la proiectarea şi executarea rezervoarelor pentru amoniac lichid, stabilindu-se totodată posi-

Tabelul 1

COMPORTAREA LA COROZIUNE FISURANTĂ A CÎTORVA MATERIALE METALICE DE BAZĂ ŞI DE ADAOS

| Materialul | Coroziunea fisurantă | Compoziţia chimică, % | | | | | | | | Caracteristicile mecanice la temperatura standard normală +20°C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Mn | Si | S | P | Ni | Mo | Cr | $\sigma_r$, N/mm² | $\sigma_{0,2}$, N/mm² | $\delta_5$, % |
| Metalul de bază | Foarte afectat | 0,15 | 0,82 | 0,25 | 0,018 | 0,010 | 0,09 | 0,50 | 0,55 | 800 | 860 | 20 |
| | | 0,20 | 1,00 | 0,60 | 0,020 | 0,010 | — | 0,25 | 0,70 | 700 | 900 | 18 |
| | Puţin afectat | 0,20 | 1,20 | 0,25 | 0,020 | 0,020 | 0,40 | 0,20 | 0,30 | 400 | 600 | 20 |
| Metalul de adaos | Foarte afectat | 0,07 | 1,20 | 0,28 | 0,015 | 0,010 | 1,20 | 0,30 | 0,20 | 670 | 780 | 20 |
| | Puţin afectat | — | — | — | — | — | — | — | — | 550 | 620 | 27 |

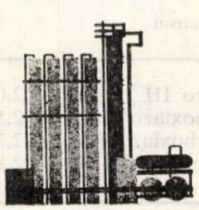
bilităţile oferite de către diferitele metode de examinare nedistructivă testate, cît şi de către diferitele tipuri de aparate utilizate.

A rezultat că, deşi este rapidă, metoda de examinare nedistructivă cu lichide penetrante nu este corespunzător de eficace în acest caz, însă ea poate asigura furnizarea unor informaţii utile asupra existenţei coroziunii fisurante şi deci se poate utiliza ca atare în absenţa unei aparaturi portative de examinare cu pulbere magnetică.

Examinarea nedistructivă cu pulberi magnetice este metoda cea mai indicată în acest caz, ea fiind relativ uşor de aplicat în condiţiile unei eficacităţi corespunzătoare. Se recomandă utilizarea preferenţială a pulberilor magnetice negre în agent purtător lichid, în detrimentul pulberilor magnetice fluorescente. În caz de necesitate, examinarea cu pulberi magnetice se poate combina cu examinarea cu ultrasunete.

**Bibliografie**


1. *** A/S Ammonia. Rapport-Kopi nr. I 70848 A/25.11.1970, Akademiet for de tekniske Videnskaber — SVEJSECENTRALEN — Danemarca, p. 23
2. *** A/S Ammonia. Appendix A. RAPPORT. Rapport nr. I 71632 14/12, 1971. Akademiet for de tekniske Videnskaber — SVEJSECENTRALEN — Danemarca, p. 6
3. PENVEN, Y., Le Soudage et techniques connexes, 25, nr. 3/4, 1971, p. 119—125.
4. * * * Soudage et techniques connexes, 25, nr. 3/4, 1971, p. 128—130.
5. MC MASTER, R. C., Nondestructive testing handbook. Vol. I a II, New York, The Ronald Press Company, 1959.
6. PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice. Vol. I, fascicula II. Ploieşti, Institutul de petrol şi gaze, 1976.

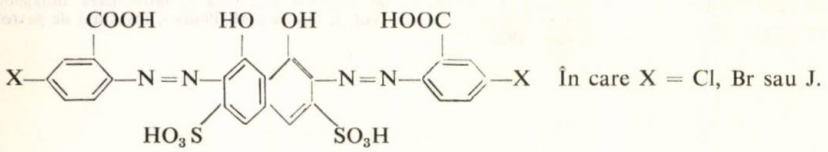
# scurte comunicări

ION DRĂGUȘIN și VIRGIL ARMEANU

## Noi reactivi pentru determinarea bariului și a sulfaților. Derivații halogenați ai reactivului Carboxiazo III

Un studiu aprofundat asupra reactivului Carboxiazo III a scos în evidență că acesta posedă calități similare și chiar superioare față de Sulfonazo III sau Carboxisulfonazo III privind determinarea spectrofotometrică a $Ba^{2+}$ sau titrimetrică directă a $SO_4^{2-}$ [1, 2].

Reactivul a fost introdus de autori în practica analitică, găsindu-și largi aplicații la semi-microdeterminarea sulfului din cărbuni, produse petrolifere [3] și din substanțe organice care conțin S în moleculă, a sulfaților din diferite produse și a acidului sulfuric din diferite amestecuri de reacție de tip $H_2SO_4$ + + HX (sulfonare, nitrare, hidroliză, alchilare) [4]. Totodată reactivul a fost experimentat în vederea determinării spectrofotometrice a $Ba^{2+}$ din minereuri. Rezultatele excepționale obținute cu Carboxiazo III, au constituit punctul de plecare pentru sinteza și studiul a 3 derivați dihalogenați ai acestuia, cu formula generală:




În care X = Cl, Br sau J.

Prin analogie cu alți reactivi de tip Arsenazo III, compușii obținuți au fost denumiți Clor-Carboxiazo III, Brom-Carboxiazo III și Iod-Carboxiazo III, ultimul fiind singurul bis-azo-derivat al acidului cromotropic care conține iod în molecula sa.

Reactivii interacționează cu $Ba^{2+}$ în soluții acide apoase cu conținut ridicat de alcool sau de acetonă, formînd complecși intens colorați în albastru-verzui, cu contrast bun față de soluțiile reactivilor, de culoare roz-carmin.

Atît spectrele de absorbție ale reactivilor, cît și cele ale complecșilor, prezintă două maxime de absorbție, situate la lungimi de undă caracteristice. Intensitatea absorbției complecșilor este mult mai mare decît cea a reactivilor și variază în funcție de condițiile de lucru ($p$H și concentrația în solvent).

După cum se poate vedea din figura 1, prezența halogenilor în moleculele reactivilor are o influență considerabilă asupra intensității absorbției, sensibilitatea reacției de culoare fiind cu mult mai mare față de cea a reactivului nesubstituit, luat ca element de comparație. Atît reactivii, cît și complecșii cu $Ba^{2+}$, prezintă caracteristici apropiate, dar diferite față de cele ale reactivului de bază.

Spectrele de absorbție au punct izosbestic comun, situat la aceeași lungime de undă cu cel al sistemului Ba: Carboxiazo III, dar diferă de acesta prin valoarea absorbanței.

Stabilitatea complecșilor cu $Ba^{2+}$, determinată prin metoda Harvey-Manning, este apreciabilă ($K = 1{,}6-2{,}4.10^{-6}$) Valabilitatea legii lui Bouguer-Lambert-Beer a fost verificată pînă la cantități de 40 μg $Ba^{2+}$/25 $cm^3$, putîndu-se determina spectrofotometric cantități de 0,2—1,6 μg Ba/$cm^3$, respectiv 0,2—1,6 p.p.m. În urma prelucrării statistice a datelor, a rezultat că eroarea medie a determinărilor, pentru cantități în jurul valorii de 1 p.p.m., este sub 1 %. (fig. 2). În tabelul 1 sînt redate condițiile optime de lucru și valorile caracteristicilor principale ale complecșilor, în comparație cu cele obținute cu Carboxiazo III. În toate cazurile, compoziția complecșilor stabilită prin metoda variațiilor continue și cea a raportului molar, corespunde formulei BaR, fapt care demonstrează lipsa capacității de reacție a uneia dintre cele două grupări analitice funcționale, în concordanță cu structura atribuită de autori [1] și de alți cercetători, complecșilor bis-azo-derivaților acidului cromotropic de tip Arsenazo III cu diferiți ioni metalici.

Reactivii studiați prezintă interes și pentru alți ioni metalici, în special pentru $Sr^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cd^{2+}$ și $Al^{3+}$, cu care formează complecși cu proprietăți relativ asemănătoare. Influența acestor cationi poate fi însă complet îndepărtată cu Complexon III,

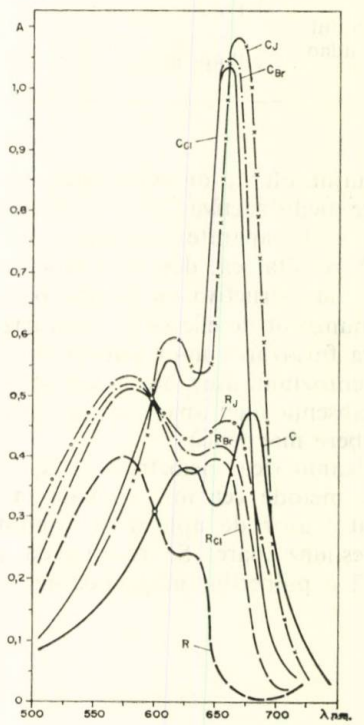



Fig. 1. Spectrele de absorbție ale reactivilor ($R_{Cl}$, $R_{Br}$ și $R_J$) și ale complecșilor cu bariul ($C_{Cl}$, $C_{Br}$ și $C_J$); Soluție alcool 75 %; $p$H = 3,6. $C_R = 1.10^{-5}$ M; $C_{Ba} = 1.10^{-4}$ M.:
($R$ și $C$: Carboxiazo III și complexul său, la $p$H = 2,55).

cu excepția celor alcalino-pămîntoși. În acest mod, reacția de culoare devine selectivă pentru metalele alcalino-pămîntoase.

Reactivii au fost experimentați, cu rezultate foarte bune, la determinarea

**Tabelul 1**

CONDIȚIILE OPTIME DE LUCRU ȘI CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE COMPLECȘILOR, ÎN COMPARAȚIE CU CARBOXIAZO III

| Reactivul | $p$H | Alcool, % | λ, nm | $K$ | $a_m$, $m \cdot moli^{-1} \cdot cm^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Carboxiazo III | 2,0—3,0 | 50—75 | 680 | $1{,}52.10^{-6}$ | $4{,}46.10^4$ |
| Clor-Carboxiazo III | 2,5—4,2 | 60—80 | 658 | $2{,}34.10^{-6}$ | $7{,}85.10^4$ |
| Brom-Carboxiazo III | 2,3—4,0 | 60—80 | 662 | $1{,}63.10^{-6}$ | $7{,}35.10^4$ |
| Iod-Carboxiazo III | 2,8—4,2 | 60—80 | 668 | $1{,}92.10^{-6}$ | $9{,}20.10^4$ |

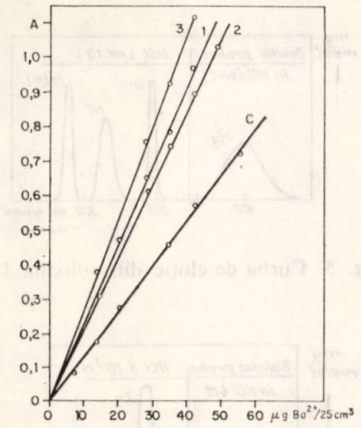



Fig. 2. Verificarea legii lui Bouguer-Lambert-Beer.
*1* — Clor-Carboxiazo III; *2* — Brom-Carboxiazo III; *3* — Iod-Carboxiazo III; *C* — Carboxiazo III.

$BaSO_4$ din minereurile de barită, după îndepărtarea ionilor alcalino-pămîntoşi şi a altor elemente prin dizolvare cu soluţii de HCl. După dizolvarea $BaSO_4$ în complexon, determinarea spectrofotometrică a $Ba^{2+}$ din soluţie se efectuează în prezenţa ionului $SO_4^{2-}$ prezent în soluţia acidă, întrucît se formează complecşi Ba-Azoderivaţi, solubili şi cu stabilitate ridicată în medii acide.

Aceşti reactivi întrunesc toate condiţiile necesare unor buni indicatori pentru determinarea ionului $SO_4^{2-}$, care se efectuează prin titrare directă cu soluţii-standard de săruri de $Ba^{2+}$, obţinîndu-se rezultate asemănătoare cu cele ce utilizează Carboxiazo III sau Carboxisulfonazo III [2]. La determinarea titrimetrică a acidului sulfuric liber din amestecuri acide, se recomandă titrarea cu acetat de bariu, întrucît din reacţie rezultă acid acetic, ce nu modifică esenţial *p*H-ul final al soluţiei.

În prezenţă de Complexon III, determinarea ionului $SO_4^{2-}$ poate fi efectuată în prezenţa ionilor metalici care interferă, cu excepţia $Sr^{2+}$ şi $Ca^{2+}$.

Reactivii pot avea vaste aplicaţii şi în alte cazuri, ca de exemplu la determinarea spectrofotometrică selectivă a $Ca^{2+}$ din minereuri şi diverse materiale, în care de obicei $Ba^{2+}$ sau $Sr^{2+}$ nu sînt prezenţi.

**Bibliografie**


1. ARMEANU, V. şi DRĂGUŞIN, I., Rev. Chim., **14**, 1969, p. 1367.
2. ARMEANU, V. şi DRĂGUŞIN, I., Rev. Chim., **14**, 1969, p. 1511.
3. DRĂGUŞIN, I. şi GAVRILIUC, A., Rev. Roum. Chim., **12**, 1967, p. 1239.
4. DRĂGUŞIN, I., Rev. Chim., **16**, 1965, p. 39.


* * *


ELENA JERCAN şi IOANA GHEOCALESCU


# Cromatografia prin schimb ionic şi coloane cuplate în analiza ionilor metalici

În această lucrare se propune o metodă de separare şi de determinare a unui amestec de ioni metalici, prin cromatografia cu schimbători de ioni şi coloane cuplate. În acest sens, literatura de specialitate menţionează lucrări în care se utilizează trasori radioactivi şi coloane cuplate confecţionate din materiale speciale impuse de eluenţi corosivi [1—3].

## Partea experimentală

În metoda propusă se analizează un amestec de 11 elemente cu ajutorul a patru coloane cromatografice umplute cu răşini diferite.

Soluţiile elementelor analizate s-au preparat în concentraţia de 0,1 M din azotaţi de Pb(II), Mg(II), Cd(II), Zn(II), cloruri de Sn(IV), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III), Ba(II) şi arseniat de sodiu.

Separarea cromatografică s-a realizat pe coloane de lungime 20—30 cm şi diametru 1—2 cm, umplute cu următoarele tipuri de răşini: Dowex 50X1, forma $H^+$, 20—50 mesh; Dowex 2X8, forma $Cl^-$, 20—50 mesh; Dowex 1X8, forma $Cl^-$, 70—170 mesh; Amberlite IR 4B, forma $Cl^-$, 20—50 mesh.

Pentru complexarea ionilor metalici şi eluarea lor de pe coloană s-au folosit următorii reactivi: HCl de diferite concentraţii, EDTA soluţie 0,1 M şi NaOH soluţie 3M.

Determinările individuale ale elementelor s-au efectuat prin metode volumetrice şi spectrofotometrice, utilizînd aparatul FEK 56 M (URSS).

Pentru stabilirea condiţiilor optime de reţinere şi eluţie pe coloana cromatografică, s-au efectuat cercetări preliminare, studiindu-se comportarea fiecăruia din ionii metalici menţionaţi, în mod individual în diferite condiţii experimentale: tipuri de răşini, concentraţie în acid sau agent de complexare utilizat ca eluent, viteză de eluţie etc. În continuare, pentru punerea la punct a meto-

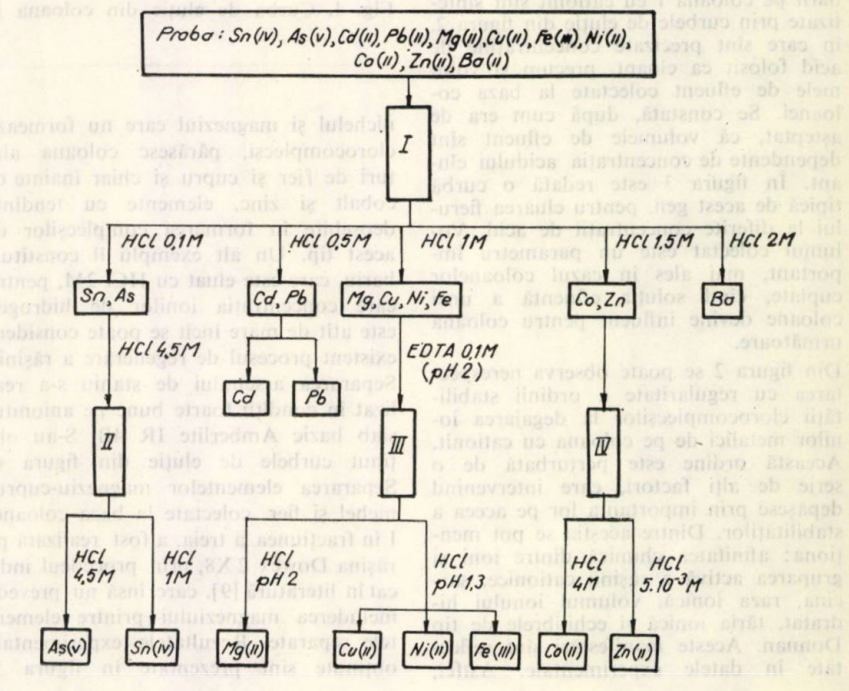



Fig. 1. Schema generală a separării prin coloane cuplate:
Coloana I: Dowex 50 X1 ($H^+$); Coloana III: Dowex 2 X8 ($Cl^-$)
Coloana II: Amberlite IR 4B ($Cl^-$); Coloana IV: Dowex 1 X8 ($Cl^-$)

dei de separare a probei multicomponente, s-a constituit un amestec sintetic din soluţiile acestor ioni. Instalaţia de coloane cuplate pe care s-a lucrat este prezentată schematic în figura 1.

Pentru dozarea individuală a elementelor izolate s-au aplicat metode cunoscute în literatură, după cum urmează: metoda spectrofotometrică pentru determinarea elementelor Sn(IV) cu fenilfluoronă la 510 nm, As(v) cu molibdat la 620 nm, Fe(III) cu α,α′-dipiridil la 456 nm şi Cu(II) cu amoniac la 436 nm[4–6]; metoda volumetrică pentru elementele Cd(II), Pb(II), Mg(II), Ni(II), Co(II), şi Zn(II) folosind ca titrant EDTA 0,1 M şi indicator negru eriocrom T şi Ba(II) prin titrare cu sulfat de potasiu 0,1 N în prezenţă de rodizonat de sodiu [7, 8].

## Rezultate şi discuţii

Pe baza datelor experimentale obţinute s-au putut trage următoarele concluzii. Prima fracţionare a soluţiei de metale, care a constat în separarea pe cationit, a avut drept suport teoretic stabilitatea complecşilor formaţi cu HCl. Răşina cationică, care iniţial reţinea cationii metalici, îi eliberează ulterior în funcţie de concentraţia acidului sub formă de clorocomplecşi. Datorită sarcinii lor negative aceştia sînt respinşi de răşină, pe care o vor părăsi în ordinea descrescătoare a stabilităţii lor. Metalele care au cea mai mare tendinţă de a forma clorocomplecşi sînt eluate primele de pe coloană, la concentraţii mai mici de acid. Determinările au început de la concentraţia 0,1 M HCl, aceasta fiind concentraţia minimă la care soluţia incluzînd elementele hidrolizabile este stabilă în timp.

Rezultatele obţinute în urma fracţionării pe coloana I cu cationit sînt sintetizate prin curbele de eluţie din figura 2, în care sînt precizate concentraţiile de acid folosit ca eluant, precum şi volumele de efluent colectate la baza coloanei. Se constată, după cum era de aşteptat, că volumele de efluent sînt dependente de concentraţia acidului eluant. În figura 3 este redată o curbă tipică de acest gen, pentru eluarea fierului la diferite concentraţii de acid. Volumul colectat este un parametru important, mai ales în cazul coloanelor cuplate, cînd soluţia efluentă a unei coloane devine influent pentru coloana următoare.

Din figura 2 se poate observa nerespectarea cu regularitate a ordinii stabilităţii clorocomplecşilor la degajarea ionilor metalici de pe coloana cu cationit. Această ordine este perturbată de o serie de alţi factori, care intervenind depăşesc prin importanţa lor pe aceea a stabilităţilor. Dintre aceştia se pot menţiona: afinitatea chimică dintre ioni şi gruparea activă a răşinii cationice, sarcina, raza ionică, volumul ionului hidratat, tăria ionică şi echilibrele de tip Donnan. Aceste manifestări sînt reflectate în datele experimentale. Astfel,

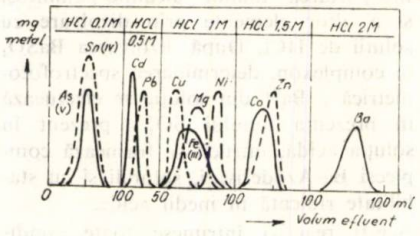



Fig. 2. Curbe de eluţie din coloana I

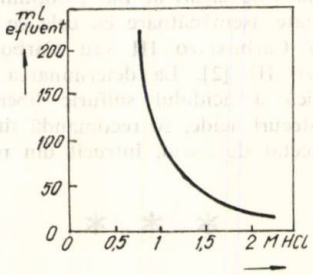



Fig. 3. Influenţa concentraţiei eluentului asupra volumului de efluent

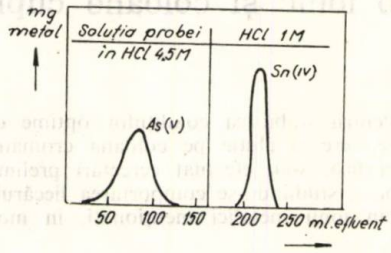



Fig. 4. Curba de eluţie din coloana II

nichelul şi magneziul care nu formează clorocomplecşi, părăsesc coloana alături de fier şi cupru şi chiar înainte de cobalt şi zinc, elemente cu tendinţe deosebite în formarea complecşilor de acest tip. Un alt exemplu îl constituie bariu, care este eluat cu HCl 2M, pentru care concentraţia ionilor de hidrogen este atît de mare încît se poate considera existent procesul de regenerare a răşinii. Separarea arsenului de staniu s-a realizat în condiţii foarte bune pe anionitul slab bazic Amberlite IR 4B. S-au obţinut curbele de eluţie din figura 4. Separarea elementelor magneziu-cupru-nichel şi fier, colectate la baza coloanei I în fracţiunea a treia, a fost realizată pe răşina Dowex 2X8, prin procedeul indicat în literatură [9]. care însă nu prevede includerea magneziului printre elementele separate. Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în figura 5.

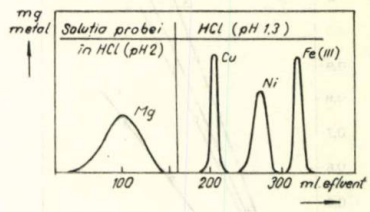



Fig. 5. Curba de eluţie din coloana III.

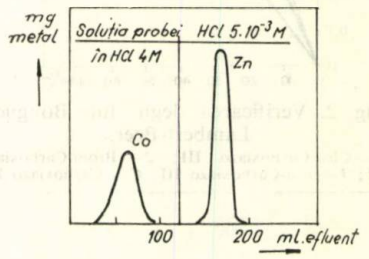



Fig. 6. Curba de eluţie din coloana IV

Pentru separarea fracţiunii conţinînd cobalt şi zinc s-a utilizat procedeul propus în literatură [10], cu unele modificări. S-a folosit o răşină de tip anionic, Dowex 1X8, studiindu-se preliminar condiţiile de reţinere selectivă a acestor ioni. Complexul zincului, deosebit de stabil, este reţinut total la concentraţia de 4 M HCl, pe cînd cel al cobaltului este eluat cantitativ (fig. 6).

În concluzie, în această lucrare s-a elaborat o separare de 11 ioni metalici prin cromatografia cu schimbători de ioni, folosind tehnica coloanelor cuplate. Amestecul a fost fracţionat pe prima coloană conţinînd răşină cationică, în cinci grupe. Acestea au fost în continuare supuse separării prin alte trei coloane cromatografice, în anumite condiţii experimentale. Elementele izolate au fost ulterior dozate.

**Bibliografie**


1. FRITZ, J. S., LATWESEN, G. L., Talanta, **17**, nr. 1, 1970, p. 81.
2. BISHAY, Z. T., Anal. Chem., **44**, 6, 1971, p. 1087.
3. RICQ, J. C., Journal Radioanal. Chim., **1**, nr. 6, 1968, p. 443.
4. LUKE, C. L., Anal. Chem. Acta, **37**, 1967, p. 1273.
5. MAC LACHLAN, T., Analyst, **85**, 1960, p. 629.
6. POPA, G., MOLDOVEANU, S., Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Buc. Ed. tehnică, 1969.
7. PRIBIL, R., Complexonii în chimia analitică, Buc. Ed. tehnică, 1961.
8. LITEANU, C., HOPIRTEAN, E., Chimia analitică cantitativă, Volumetrie, Ed. didactică şi pedagogică, Buc. 1969.
9. VANDERDEELEN, J., Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 360.
10. KRAUS, K. A., MOORE, G. E., J. Am. Chem. Soc., **75**, nr. 6, 1953, p. 1460.

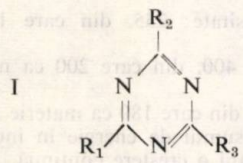

* * *

BARBU A. DEMIAN, VICTORIA BORBELY, FRANCISC KEREK, BERND BADER, MARIA CÎRSTEA ŞI ELENA DRĂGUŞIN

# Analiza prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă a unor derivaţi sim-triazinici

Pentru analiza sim-triazinelor, produse de importanţă tehnică, se folosesc cromatografia în strat subţire [1], cromatografia de gaz [2], iar în ultimul timp cromatografie de lichide [3, 4], cea mai indicată pentru compuşi termolabili şi nevolatili.

În această lucrare, autorii prezintă o metodă de analiză rapidă şi sigură, prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă, pentru o serie de derivaţi ai sim-triazinei de formulă generală I, importanţi din punctul de vedere al sintezei de erbicide.



$R_1$, $R_2$, $R_3$ = Cl, OH, HNAlchil

S-a adoptat ca metodă cromatografia în gradient de eluent, prin partiţie pe fază inversă lichidă legată chimic [5]. Substanţele pure, preparate şi purificate prin metodele uzuale, au valorile factorilor de capacitate în condiţiile alese, enumerate în tabelul 1.

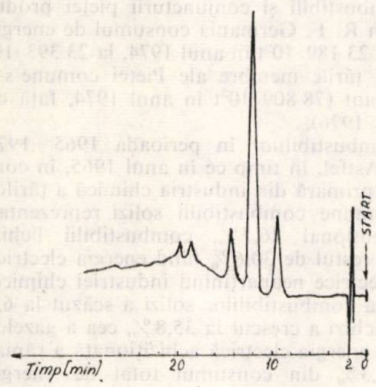



Fig. 1

Ordinea de eluţie este, aşa cum era de aşteptat, în ordinea polarităţii descrescînde. Cromatograma unui produs tehnic este prezentată în figura 1. Din valorile $k'$ ale picurilor detectate se deduce prezenţa exclusivă a compuşilor 6, 7 şi 8, precum şi a unor impurităţi de polaritate scăzută necaracterizate, probabil produse de policondensare.

Pentru dozare s-a utilizat metoda standardului intern [6], cu m-dinitrobenzen în acest rol. S-a recurs la integrarea numerică a semnalului detectorului, cu ajutorul unui integrator-calculator „Minigrator"-Spectra-Physics. Factorii de răspuns ai detectorului, obţinuţi din cromatograme cu produse pure, se prezintă în tabelul 2.

Factorul de răspuns pentru compuşii 6 şi 8 este practic acelaşi, aşa cum indică şi testul $t$ [7]. Se obţine $s = 2{,}049$, mai mic decît $t(\alpha = 0{,}05;\ \nu = 8) = 2{,}306$. În schimb este statistic semnificativ diferit în cazul compusului 7: $t = 15{,}161$, mai mare decît $t(\alpha = 0{,}001;\ \nu = 11) = 4{,}437$.

Cu factorii de răspuns determinaţi, s-au dozat compuşii 6, 7 şi 8 în amestecuri tehnice, cu precizie relativă de 1—2%. Pentru exemplificare, în tabelul 3 se prezintă rezultatele dozării 2,4-bis (etilamino)-6-clor-1,3,5-triazinei într-un produs tehnic.

**Tabelul 1**

VALORI $k'$ PENTRU COMPUŞII DE FORMULĂ GENERALĂ I

| Nr. | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | $k'$ (a) | $s$ (b) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cl | OH | $HNC_2H_5$ | 2,98 | 0,02 |
| 2 | Cl | OH | $HNCH(CH_3)_2$ | 4,57 | 0,07 |
| 3 | OH | $HNC_2H_5$ | $HNC_2H_5$ | 5,00 | 0,03 |
| 4 | OH | $HNC_2H_5$ | $HNCH(CH_3)_2$ | 8,81 | 0,07 |
| 5 | OH | $HNCH(CH_3)_2$ | $HNCH(CH_3)_2$ | 9,73 | 0,11 |
| 6 | Cl | $HNC_2H_5$ | $HNC_2H_5$ | 15,23 | 0,17 |
| 7 | Cl | $HNC_2H_5$ | $HNCH(CH_3)_2$ | 17,12 | 0,03 |
| 8 | Cl | $HNCH(CH_3)_2$ | $HNCH(CH_3)_2$ | 20,14 | 0,24 |

Cromatograf de lichide Spectra Physics 3500B, detecţie UV 254 nm., coloană LiChrosorb RP-18 Merck — 10 μm., 250X3 mm.
Eluent MeOH—$H_2O$: iniţial 40% MeOH, 3 min., 40—99% MeOH, gradient liniar, 15 min., debit 0,8 cm³/min.
(a) $k' = (t_R - t_{R0})/t_{R0}$; $t_R$, $t_{R0}$ — timpi de retenţie, s.
(b) Deviaţia-standard.

**Tabelul 2**

FACTORI DE RĂSPUNS ÎN ANALIZE CANTITATIVE

| Compus (a) | $n$ (b) | FR (c) | $s$ (d) |
|---|---|---|---|
| 6 | 5 | 0,140 | 0,009 |
| 8 | 5 | 0,137 | 0,004 |
| 6+8 | 10 | 0,138 | 0,005 |
| 7 | 3 | 0,118 | 0,008 |

(a) Numerotare conform tabelului 1
(b) Număr de determinări.
(c) Media valorilor FR = $A.C_{SI}/A_{SI}.C$; în care: $A$, $A_{SI}$ — aria picurilor, $C$, $C_{SI}$ — concentraţii.
(d) Deviaţia-standard.

**Tabelul 3**

REZULTATE DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ

| Nr. probei | $C_{total}$ | $C_{SI}$ | $C_s$ | % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5720 | 0,0385 | 0,031 | 5,42 |
| 2 | | | 0,029 | 5,07 |
| 3 | | | 0,025 | 4,37 |
| 4 | 1,0606 | 0,0589 | 0,054 | 5,09 |
| 5 | | | 0,054 | 5,09 |
| 6 | | | 0,053 | 5,00 |
| 7 | 1,8637 | 0,0763 | 0,090 | 4,83 |
| 8 | | | 0,088 | 4,72 |
| 9 | | | 0,088 | 4,72 |
| $C_{total}$, $C_{SI}$, $C_s$ — concentraţii, mg/ml | | | Medie<br>Deviaţie-standard | 4,91<br>0,10 (2,04% rel) |

* * *

**Bibliografie**

1. KOVAC, J., HENSELOVA, M., J. Chromatog., 133, 1977, p. 420.
2. PACAKOVA, V., NEMEC, I., J. Chromatog., 148, 1978, p. 237.
3. BYAST, T. H., J. Chromatog., 134, 1977 p. 216.
4. ENGELHARDT, H., Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie, Ed. II, Springer Verlag, Berlin, 1977, p. 139.
5. MAJORS, R. E., în C. F. Simpson, Edit., Practical High Performance Liquid Chromatography, Heyden and Sons, Ltd., London, 1976, p. 109.
6. SNYDER, L. R., KIRKLAND, J. J., Introduction to Modern Liquid Chromatography, J. Wiley and Sons, New York, 1974, p. 431.
7. NEIDIG, H. A., ş.a., Chemistry, 40, 1967, p. 28.

# noutăți pe meridiane

# conjunctură economică

## Noi resurse energetice

Pe plan mondial, în ultimii ani se remarcă o intensă activitate de cercetare axată pe valorificarea altor resurse energetice decît hidrocarburile, care au devenit tot mai scumpe și mai puțin accesibile. În S.U.A., care este puternic afectată de epuizarea resurselor de gaze naturale, cercetările axate pe gazificarea sau lichefierea cărbunilor sînt într-un stadiu destul de avansat. În Anglia, de asemenea, se află în curs de experimentare în instalații-pilot două procedee diferite de lichefiere a carburilor. În R.F. Germania cercetările sînt de asemenea într-un stadiu avansat, cercetătorii din această țară cooperînd cu cei din S.U.A., atît pe linia lichefierii, cît și pe cea a gazificării carburilor.

În prezent se analizează posibilitatea cooperării între Australia și R.F. Germania, în vederea realizării în condiții economice a unei mari instalații industriale pentru lichefierea cărbunilor în Australia. Studiul de fezabilitate avînd această temă este apreciat că va dura doi ani și va costa circa trei milioane dolari australieni, la el colaborînd șapte mari companii vestgermane. Se estimează că instalația de lichefiere care ar urma să se realizeze ar furniza 20% din consumul actual de hidrocarburi pentru autovehicule.

În Japonia, cercetările axate pe lichefierea cărbunilor sînt, de asemenea, într-un stadiu destul de avansat, un pilot axat pe un procedeu propriu, cu o capacitate de 3 t/zi fiind pus în funcțiune încă din anul 1976. Prin acest procedeu cărbunele măcinat sub formă de pulbere este amestecat cu un solvent greu și este încălzit la temperatura de 600°C. Produsele lichide rezultate sînt extrase cu ajutorul unor alți solvenți, care au calitatea să nu dizolve compușii cu sulf din cărbune, așa încît motorina rezultată nu conține sulf, ceea ce prezintă un mare avantaj în utilizarea ei la camioanele echipate cu motoare diesel.

Un alt procedeu de lichefiere pus la punct în faza de laborator de compania nord-americană Exon va fi experimentat în fază-pilot la o capacitate de prelucrare de 250 t/zi cărbune în Japonia, cheltuielile de experimentare urmînd a fi suportate în comun atît de companiile nord-americane, cît și de cele japoneze, interesate în industrializarea acestui procedeu.

Pînă în prezent, preocupările în acest domeniu s-au limitat la obținerea de combustibili lichizi sau gazoși din cărbune care să înlocuiască țițeiul și gazele naturale, dar această etapă trebuie considerată doar un început, fracțiunile lichide și gazoase provenite din cărbuni urmînd să-și găsească utilizări și ca materii prime în industria chimică.

## Consumurile energetice în industria chimică

Deși din punctul de vedere al consumului de energie pe unitatea de volum de produs industria chimică are o poziție mult mai avantajoasă în comparație cu industria metalurgică, criza mondială de energie și creșterea prețului combustibililor în ultimii cinci ani au generat o intensă preocupare pentru reducerea consumului de energie în toate țările industrializate.

Pe baza unui studiu efectuat pentru obținerea unei unități de volum de produs, rezultă — așa cum se vede și din cifrele de mai jos — că materialele plastice și fibrele sintetice uzuale au un consum de energie de sub 1000 kcal/cm$^3$, în timp ce metalele uzuale au un consum de 1300—2500 kcal/cm$^3$.

Necesarul de energie: pentru principalele materiale este următorul (kcal/cm$^3$):

— magneziu brut: 2500
— aluminiu brut: 1900
— zinc brut: 1500
— oțel brut: 1300
— copolimeri acetalici: 1250, din care: 400 ca materie primă
— polifenilenoxizi modificați: 1050, din care 300 ca materie primă
— policaprolactamă: 950, din care 250 ca materie primă
— poliamidă 66: 900, din care 400 ca materie primă
— poliesteri: 800, din care 300 ca materie primă
— policarbonați: 780, din care 280 ca materie primă
— polimeri acrilici: 760, din care 300 ca materie primă
— polipropilenă: 650, din care 200 ca materie primă
— copolimeri ABS: 600, din care 250 ca materie primă
— policlorură de vinil: 560, din care 180 ca materie primă
— polistiren: 500, din care 250 ca materie primă
— polietilenă de înaltă densitate: 450, din care 200 ca materie primă
— polietilenă de joasă densitate: 255, din care 190 ca materie primă
— poliuretan semiexpandat: 400, din care 200 ca materie primă
— poliuretan expandat: 450, din care 180 ca materie primă.

În toate țările dezvoltate, consumul de energie în industria chimică a cunoscut în ultimii ani o creștere continuă. Astfel, în R. F. Germania consumul de energie primară din industria chimică a crescut între anii 1965 și 1976 de la $15679 \cdot 10^3$ t combustibil convențional la $23393 \cdot 10^3$ t combustibil convențional, iar în țările membre ale Pieței comune (Belgia, R. F. Germania, Franța, Italia, Olanda și Anglia), consumul de energie primară din industria chimică, exprimat în combustibil convențional, a crescut de la $48\,617 \cdot 10^3$ t în anul 1965, la $78\,729 \cdot 10^3$t în anul 1976. În dinamica de creștere a consumului de energie primară se remarcă, în perioada de după anul 1973, o aplatizare a indicelui de creștere datorită ridicării prețurilor la combustibili și conjuncturii pieței produselor chimice. Astfel, în R. F. Germania consumul de energie primară a crescut de la $23\,189 \cdot 10^3$t în anul 1974, la $23\,393 \cdot 10^3$ t în anul 1976, iar în țările membre ale Pieței comune s-a menținut practic constant ($78\,809 \cdot 10^3$t în anul 1974, față de $78\,729 \cdot 10^3$ t în anul 1976).

Evoluția structurii combustibililor în perioada 1965—1976 prezintă mult interes. Astfel, în timp ce în anul 1965, în consumul total de energie primară din industria chimică a țărilor membre ale Pieței comune combustibilii solizi reprezentau în combustibil convențional 26,7%, combustibilii lichizi 33,6% și gazele 9,1%, restul de 30,6% fiind energia electrică produsă de centrale electrice neaparținînd industriei chimice, în anul 1976, ponderea combustibililor solizi a scăzut la 6,6 cea a combustibililor lichizi a crescut la 35,8%, cea a gazelor a crescut la 27,3%, iar energia electrică achiziționată a rămas practic constantă (30,3% din consumul total de energie primară a anului 1976).

În R. F. Germania, ponderea consumului de energie primară al industriei chimice, din consumul de energie al întregii industrii, a crescut de la 19,8%, în anul 1965, la 22,0% în anul 1970 și, respectiv, la 26,6% în anul 1976. Pe ansamblul țărilor membre ale Pieței comune, ponderea consumului de energie primară în industria chimică a crescut de la 15,9% în anul 1970, la 18,8% în anul 1976, din consumul de energie primară pe întreaga industrie.

Consumul de energie electrică în industria chimică reprezintă în R. F. Germania 23,4% din consumul întregii industrii în anul 1965, 24,6% în anul 1970, și, respectiv, 25,2% în anul 1976, iar în țările membre ale Pieței comune 22,5% în anul 1970 și, respectiv, 22,4% în anul 1976.

Trebuie subliniat faptul că necesitatea reducerii consumurilor energetice a dus la situația ca indicii de creștere a acestora să fie mai mici decît cei de dezvoltare a industriei chimice. Astfel, dacă în R. F. Germania se ia ca bază anul 1970, producția industriei chimice a crescut în anul 1976 cu 31,5%, iar consumul de energie cu numai 16,9%. În ipoteza exprimării consumului de energie pe unitatea de produs finit, luat în anul 1970 egal cu 1,000, în anul 1976 consumul de energie pe unitatea de produs finit în industria chimică este de 0,889.

Eforturi similare s-au făcut și în celelalte ramuri ale industriei vest-germane; astfel în timp ce volumul total al producției industriale a crescut în perioada 1970—1976 cu 10,1%, consumul de energie a scăzut cu 2,8%, reprezentînd în anul 1976 97,2% din cel al anului 1970. În condițiile exprimării consumului de energie pe unitatea de produs finit luat în anul 1970 egal cu 1,000, în anul 1976, pe ansamblul industriei vest-germane, acesta a atins 0,883.

Pe ansamblul țărilor membre ale Pieței comune, menționate, dacă se ia nivelul anului 1970 = 100, nivelul producției chimice a fost în anul 1976 de 133,5, iar cel al consumului de energie pentru industria chimică, de 115,4, ceea ce demonstrează o susținută preocupare de raționalizare a consumurilor energetice.

Eforturile axate pe reducerea consumului de energie continuă pe plan mondial, datorită atît creșterii prețurilor resurselor energetice, cît și faptului că industria chimică folosește cele mai valoroase resurse energetice și ca materii prime.

Din acest punct de vedere este semnificativ exemplul evoluției consumurilor de hidrocarburi din ultimul deceniu, ca urmare a dezvoltării industriei petrochimice și a scăderii consumului de cărbune folosit ca materie primă în industria chimică din R.F. Germania. Astfel, în timp ce în anul 1967 consumul total de hidrocarburi pentru industria chimică, ca materie primă a atins $8\,800 \cdot 10^3$ t combustibil convențional, în anul 1977, consumul a atins $25\,535 \cdot 10^3$t, crescînd de circa 3 ori, în timp ce consumul de cărbuni a scăzut în aceeași perioadă de la $2\,200 \cdot 10^3$ t la sub $500 \cdot 10^3$ t, combustibil convențional.

## Tendințe în evoluția prețurilor externe la îngrășăminte chimice

Prețul ureei exportate la sfîrșitul anului 1977 a variat între 169 dolari/t f.o.b. în Pakistan și 140 dolari/t f.o.b. în Japonia. Quatarul a exportat ureea cu 133,5 dolari/t; Norvegia a livrat Bangladeshului 10 000 t uree cu prețul de 172,75 dolari/t loco beneficiar, iar S.U.A. și Kuweitul au vîndut în Asia de sud-est ureea cu 172—180 dolari/t loco beneficiar.

În cursul acestui an, prețul ureei manifestă o tendință de creștere lentă, dar continuă.

În ceea ce privește sulfatul de amoniu, Mexicul a exportat circa 70 000 t în vrac cu prețul de 65 dolari/t f.o.b., iar Japonia a livrat 40 000 t în saci, la prețul de 75,50 dolari/t f.o.b. Prețul fosfatului diamonic exportat de S.U.A. variază între 150 și 155 dolari/t f.o.b., iar cel al fosfatului trisodic între 104 și 107 dolari/t f.o.b. Japonia a contractat livrarea a 40 000 t fosfat diamonic în India la prețul de 149,75 dolari/t f.o.b. India a achiziționat, de asemenea, 100 000 t fosfat diamonic din Europa la prețul de 150 dolari/t f.o.b., și 10 000 t îngrășăminte complexe 20—20—0 la prețul de 160,24 dolari/t f.o.b. Clorura de potasiu se vinde în S.U.A. la prețuri variind între 58,42 și 61,45 dolari/t f.o.b., iar în Europa, cu 102—105 dolari/t f.o.b.

În ceea ce privește prețul de export al sulfului, acesta variază între 60 și 65 dolari/t f.o.b., pentru sulful din S.U.A. extras prin procedeul Frach, 45—48 dolari/t f.o.b. pentru sulful mexican obținut prin procedeul Frach, 35—45 dolari/t f.o.b. pentru sulful canadian recuperat, 40—50 dolari/t f.o.b. pentru sulful polonez și 42—50 dolari/t f.o.b. pentru sulful irakian și iranian.

Prețurile de livrare a sulfului solid în vestul Europei variază între 52 și 58 dolari/t franco beneficiar, iar pentru sulful lichid variază între 59 și 60 dolari/t, în aceleași condiții de livrare.

## Noi tendințe în producția de îngrășăminte cu solubilizare lentă

Cu prilejul celei de-a doua Conferințe internaționale privind îngrășămintele care a avut loc la Londra în luna decembrie 1978, s-au desprins următoarele aspecte privind producția de îngrășăminte cu solubilizate lentă:

În Japonia, compania Mitsui Toatsu Chemical produce două sorturi de îngrășăminte chimice cu solubilizare lentă, și anume: un îngrășămînt complex NPK ale cărui granule sînt într-o peliculă de sulf și un îngrășămînt pe bază de uree conținînd drept inhibitori de nitrificare 2-amino-4-clor-6-metilpiridină și sulfatiazol. Primul se folosește cu precădere în terenurile nisipoase, la culturile de cereale care necesită cantități mari de azot și sulf, în timp ce cel de-al doilea este utilizat în amestec cu gunoiul de grajd la culturile în care este necesar azotul din amoniac, și nu cel sub formă de azotați.

În afara acestor avantaje, s-a constatat că îngrășămintele cu solubilizare lentă măresc randamentul culturilor și permit o reducere a cantității de îngrășăminte pe hectar și a numărului de aplicații.

În Canada, ureea acoperită cu o peliculă de sulf a început să se producă industrial în anul 1975 într-o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t/an. Produsul este utilizat exclusiv în culturile de zarzavaturi, unde și-a dovedit cea mai mare eficiență. Aceste îngrășăminte se obțin prin pulverizarea hidraulică a sulfului peste ureea granulată. Solubilizarea lui după șapte zile nu depășește 35%.

Tot în Canada recent, s-a pus, la punct în fază de instalație-pilot un nou procedeu de acoperire a granulelor de îngrășăminte cu o peliculă de sulf cu ajutorul unui pat de injecție, avînd diametrul de 150 mm și înălțimea de 900 mm. Rezultatele experimentărilor au permis elaborarea unui model matematic cu ajutorul căruia s-au proiectat două instalații industriale, una cu o capacitate de 250 kg/h și alta cu o capacitate de 5 t/h îngrășăminte de uree cu 25% sulf. Analiza economică a noului procedeu a dus la concluzia că este mai avantajos față de procedeul convențional pus la punct de TVA, în tamburi rotativi.

În R. F. Germania, pe linia obținerii unor substanțe peliculogene menite să asigure o solubilizare lentă a îngrășămintelor, compania Hoechst a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea oxamidei prin sinteză directă din acid clorhidric. Acidul clorhidric obținut prin sinteză sau ca subprodus de la fabricarea acrilonitrilului este oxidat cu aer sau oxigen în fază lichidă, în prezența unui catalizator, cu formare de oxamidă. Autorii procedeului susțin că reacția este practic cantitativă, și oxamida rezultată este suficient de pură pentru a putea fi folosită fără nici o purificare suplimentară, ea fiind complet netoxică. Procedeul de fabricație este simplu, iar realizarea lui industrială necesită o investiție relativ redusă. Prețul oxamidei depinde numai de prețul acidului cianhidric. Procedeul a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 120 t/an și prezintă avantajul că poate fi folosit și în instalații mai mici. Din experimentările efectuate în decursul a doi ani, a reieșit că îngrășămintele ale căror granule au fost acoperite cu oxamidă s-au dovedit a fi superioare celor acoperite cu compuși ureoformaldehidici.

În S.U.A. au apărut două noi procedee de obținere a îngrășămintelor cu solubilizare lentă care au fost brevetate. Primul, constă din acoperirea granulelor de îngrășămînt, avînd 2,5—4,5 mm diametru, cu sulf topit, la temperatura de 125—170°C, urmată de acoperirea granulelor cu un al doilea strat, de bitum și apoi cu praf de calcar sau de silice amorfă. În acest mod rezultă un îngrășămînt ce conține 60—85% substrat nutritiv, 10—33% sulf, 4—15% bitum și 1—5% substanțe minerale.

Cel de-al doilea procedeu, constă în acoperirea granulelor cu ciment sau cu un amestec de ciment și bentonită, care reprezintă 3—12% din greutatea îngrășămîntului, urmat de un al doilea strat alcătuit din copolimeri de etilenă și acetat de vinil sau de parafină, sau de rășini termoplastice, strat ce reprezintă 5—25% din greutatea îngrășămîntului.

## Tendințe și perspective în producția și consumul de vitamină C

Conform unui studiu efectuat, în anul 1977 producția de vitamină C a țărilor capitaliste a atins 21 000 t. La aceasta se adaugă și producția țărilor socialiste, de ordinul a cîteva

mii de tone, așa încît producția mondială este estimată la circa 30 000 t.

Dintre țările capitaliste, S.U.A. ocupă primul loc în ceea ce privește consumul, care este estimat la peste 8 000 t, producția fiind de circa 9 000 t/an, din care circa 12% se exportă, restul fiind destinat consumului intern; din aceasta, 55% se folosesc sub formă de medicament, iar 33%, în industria alimentară, la vitaminizarea băuturilor alimentare și a conservelor. În țările vest-europene consumul de vitamină C a fost de circa 6 500 t la nivelul anului 1977. În aceste țări, vitamina C a început să fie utilizată pe scară tot mai largă ca agent de antioxidare în industria alimentară, respectiv ca stabilizator în băuturile de fructe citrice și în industria conservelor.

Noile domenii de utilizare au dus la o creștere medie anuală a consumului mondial de acid ascorbic de 6%, ceea ce a determinat în ultimii ani construirea de noi instalații de capacități mari, precum și extinderea capacităților de producție existente. Astfel, în Anglia, datorită prețului mai redus al glucozei, compania Hoffman — La Roche construiește o instalație de vitamina C cu o capacitate de producție de 8 000 t/an, care se va extinde pînă în anul 1983 la 12 000 t/an. În S.U.A., compania Pfizer își extinde capacitatea de producție cu 3 000 t/an, iar compania Hoffman — La Roche își extinde capacitățile de producție existente la 13 500 t/an.

În Japonia, capacitățile de producție a vitaminei C au fost mărite la 8 000 t/an. Compania vest-germană Hœchst dispune de o capacitate de producție de 6 000 t/an. În Brazilia, se construiește o instalație nouă cu o capacitate de producție de 1 500 t/an, iar în India capacitatea de producție se extinde de la 300 la 1 400 t/an în anul 1984 și, respectiv, 3 000 t/an în anul 1989.

Capacitatea optimă de producție pentru noile instalații de vitamină C este de 8 000 t/an, investiția fiind de 450—550 mil. mărci, în funcție de amplasament. Pe baza cercetărilor efectuate în ultimii ani cu privire la activitatea antivirală a vitaminei C, se apreciază că în viitorul apropiat consumul va crește în continuare.

# tehnico-științifice

## Un nou procedeu pentru valorificarea hidrogenului sulfurat rezidual

În prezent, dintre numeroasele procedee și variante tehnologice existente pentru valorificarea hidrogenului sulfurat rezidual cel mai răspîndit este procedeul Claus. Toate aceste procedee nu asigură, însă, o valorificare eficientă, decît în cazul în care concentrația în hidrogen sulfurat a gazelor reziduale depășește 20%.

Recent, compania daneză Topsoe a pus la punct un procedeu de valorificare a hidrogenului sulfurat la acid sulfuric și din unele gaze mult mai sărace în hidrogen sulfurat. Acest procedeu, denumit WSA, își găsește aplicații la valorificarea gazelor reziduale din instalațiile de gazificare, din instalațiile de cracare sau din cele de desulfurare a combustibililor lichizi conținînd sulf.

Procedeul WSA cuprinde trei faze. Astfel, în cazul unei instalații de prelucrare a gazelor reziduale provenite de la gazificarea unor combustibili lichizi grei cu un conținut de 3,5% sulf, gazele reziduale sînt amestecate cu un exces de aer și sînt introduse într-o instalație de incinerare catalitică, în care toate substanțele combustibile sînt oxidate în prezența unui catalizator rezistent la acțiunea compușilor cu sulf. În exemplul dat, gazele conțin aproximativ 13% hidrogen sulfurat și sulfură de carbonil, 0,1% oxid de carbon și hidrogen, 3—4% apă, iar restul este bioxid de carbon. Oxidarea începe la temperatura de 200°C și nu este necesar nici un adaos de combustibil pentru oxidarea completă a compușilor de sulf la bioxidul de sulf, și, în oarecare măsură, la trioxid de sulf. În zona de incinerare catalitică, catalizatorul este răcit fie cu un circuit de săruri topite, fie cu ajutorul unui circuit de abur. Gazele supuse oxidării intră în incinerator la temperatura de 45°C și sînt evacuate după oxidare, la temperatura de 400°C.

Cea de-a doua fază în proces o constituie conversia catalitică, în care întreaga cantitate de bioxid de sulf este oxidată la trioxid de sulf în prezența unui catalizator de vanadiu produs de firma Topsoe sub denumirea de VK38AX. Randamentul de conversie a bioxidului de sulf la trioxid de sulf este de 97—99%, în funcție de excesul de aer. Gazele rezultate din reactorul de conversie catalitică au temperatura de 430°C și sînt răcite cu recuperarea căldurii de 290—310°C și apoi introduse într-un turn de absorbție unde are loc formarea acidului sulfuric. Turnul de absorbție are trei zone: una superioară echipată cu demistere pentru reținerea picăturilor de acid sulfuric, una intermediară, în care are loc absorbția de sulf în acid sulfuric diluat și una inferioară, în care are loc concentrarea acidului sulfuric cu ajutorul gazelor proaspete ce vin de la reactorul de conversie catalitică. Acidul sulfuric cu o concentrație de 95—98% părăsește turnul de absorbție pe la baza acestuia la temperatura de 250°C și este răcit cu recuperarea căldurii înainte de a fi trimis în rezervoare. Pe baza procedeului descris, în prezent se construiesc două instalații în Suedia. Gazele care se evacuează în atmosferă din această instalație conțin sub 100 mg trioxid de sulf/m$^3$, ceea ce corespunde la aproximativ o parte la un milion de părți bioxid de sulf.

Analiza eficienței economice a acestui procedeu s-a efectuat pe patru capacități de producție, și anume de 1200, 3800, 7600 și 19000 Nm$^3$ gaze reziduale/h conținînd 10, 14 și 17% hidrogen sulfurat. Valoarea investiției pentru fiecare capacitate este următoarea: 0,75 mil. dolari pentru cea de 1200 m$^3$/h, 1,7 mil. dolari pentru cea de 3800 m$^3$/h 2,8 mil. dolari pentru cea de 7600 m$^3$/h și 5,4 mil. dolari pentru cea de 19000 m$^3$/h.

Din analiza efectuată rezultă că, în afara avantajului privind combaterea poluării atmosferei, procedeul este eficient din punct de vedere economic dacă conținutul de sulf în gaze este de minimum 20 t/zi, iar concentrația în hidrogen sulfurat de minimum 12%, în condițiile în care prețul de vînzare al tonei de acid sulfuric este de 25 de dolari.

În cazul în care prețul tonei de acid sulfuric crește, instalația devine eficientă și la concentrații mai mici de hidrogen sulfurat sau la un volum mai mic de gaze reziduale. Oricum, țițeiurile cu sulf fiind mai ieftine, valorificarea sulfului din desulfurarea fracțiunilor grele este eficientă.

## O metodă nouă de depozitare a deșeurilor radioactive

Cercetătorii australieni au pus la punct un nou mod de depozitare a deșeurilor radioactive, care să nu prezinte riscuri timp de peste 2 mrd. ani. Conform lucrărilor efectuate în cadrul Universității naționale de la Camberra, metoda constă în includerea acestor deșeuri în rețeaua cristalină a unor minerale obținute pe cale sintetică (Synroc). Se afirmă că multe minerale din natură conțin elemente existente în deșeurile radioactive. Procedeul constă în obținerea unor minerale sintetice, cum ar fi: perowskit ($CaTiO_3$), zirconit (silicat de zirconiu), holandit, feldspat de bariu, leucit (aluminosilicat de potasiu), kalsilit și mică, care au capacitatea de a capta deșeurile în rețeaua lor cristalină.

Un număr dintre aceste minerale se amestecă, se omogenizează și apoi se topesc la 1300°C. Prin răcire are loc cristalizarea, cu obținerea de Synroc, concomitent cu imobilizarea elementelor radioactive. Cantitatea de deșeuri radioactive reținută este de 10% din volumul total. Roca sintetică astfel obținută se așează în containere din oțeluri speciale, după care se depozitează în gropi săpate în granit, la o adîncime de 3000 m.

## Magneziul accelerează reacţia calcarului cu bioxidul de sulf

Societatea Pullman Kellogg a elaborat un nou procedeu de depoluare, pentru reţinerea $SO_2$ din gazele de la termocentrale, pe care îl aplică la instalaţia nr. 3 de 670 MW a societăţii Associated Electric de la Randolph Country, Missouri.

Sistemul de scrubere a costat 10 mil. dolari şi recuperează peste 91% din $SO_2$ prezent în gazele obţinute prin arderea cărbunelui cu un conţinut de 5,75% sulf.

Pentru a accelera reacţia dintre bioxidul de sulf şi carbonatul de calciu, se utilizează sulfat de magneziu, care se recuperează la faza de separare a suspensiilor, după care se recirculă în sistem. Pierderile de sulfat nu depăşesc 2%.

Utilizarea numai a pietrei de var la denocivizarea gazelor cu $SO_2$, deşi cel mai economic sistem, nu poate fi utilizat în cazul cărbunilor cu conţinut ridicat de sulf, datorită randamentelor de spălare scăzute şi depunerilor care apar. Adăugarea oxidului de magneziu în suspensia de carbonat de calciu rezolvă inconvenientele menţionate. Astfel, suprasaturărilor care apar în cazul utilizării varului sau a pietrei de var, ca urmare a oxidării sulfitului la sulfat, sînt evitate datorită prezenţei sulfatului de magneziu. Solubilitatea mare a acestuia face ca alcalinitatea soluţiei de absorbţie să crească simţitor. În consecinţă, $SO_2$ absorbit rămîne în soluţie fără a mai trece în alte săruri de calciu.

## Procedeul PSA de fabricare a amoniacului reduce investiţiile şi cheltuielile de exploatare

Societăţile engleze Humphreys şi Glasgow au pus la punct o nouă metodă de obţinere a gazelor de sinteză, denumit procedeul MDF, care utilizează sistemul PSA (Pressure Swing Adsorption) de reţinere a monoxidului de carbon. Acesta asigură realizarea unui curent de hidrogen pur, corespunzător sintezei amoniacului. Sistemul menţionat constă dintr-o serie de turnuri de adsorbţie încărcate cu site moleculare, ce lucrează la presiunea gazelor de sinteză. Acesta este aplicabil la instalaţii de mare capacitate, asigurînd un gaz lipsit complet de $CO_2$ şi de vapori de apă, iar conţinutul de CO este de ordinul a cîtorva părţi per milion. În consecinţă, este un gaz ideal pentru a fi amestecat cu azot şi dirijat la sinteza amoniacului.

În principal, procedeul constă din următoarele faze mai importante: încălzirea gazului natural şi desulfurizarea sa după metodele convenţionale, apoi amestecarea cu vapori de apă într-o cantitate mai mică decît în procedeele obişnuite. Amestecul astfel format este reformat în condiţii moderate, după care se răceşte într-un recuperator de căldură. În continuare, curentul de gaze este dirijat într-un reactor tip Shift, de unde iese cu un conţinut de 4% CO. Acesta din urmă este reţinut conform sistemului PSA, ce constă din două linii fiecare cu zece turnuri de adsorbţie, care lucrează alternativ, şi anume, trei din acestea pentru reţinerea CO, iar şapte pentru regenerare.

Investiţiile pentru o unitate de 1 000 t/zi amoniac sînt de 33 mil. lire, faţă de 40 mil. în cazul procedeelor convenţionale.

## Problemele poluării mediului înconjurător în fabricarea şi utilizarea antidăunătorilor, a fibrelor chimice şi a cauciucurilor sintetice

Cu prilejul unui Seminar privind problemele poluării aerului datorită anumitor sectoare ale industriei chimice, ţinut în octombrie 1978 în Polonia, sub egida Comisiei Economice pentru Europa din cadrul Organizaţiei Naţiunilor Unite, s-au prezentat, printre alte produse, şi antidăunătorii. Din studiile efectuate, rezultă următoarele aspecte:

— Indicele anual de creştere a consumului mondial de antidăunători a fost de circa 10% în deceniul al şaptelea şi de circa 5% în prima jumătate a deceniului al optulea. La nivelul anului 1976 valoarea antidăunătorilor vînduţi în S.U.A. a atins 7 mrd. dolari, din care 39% au reprezentat erbicidele, 36% insecticidele, 21% fungicidele şi 4% regulatorii de creştere a plantelor.

— Din consumul mondial de antidăunători, 80% s-au vîndut în ţările dezvoltate din punct de vedere economic. Ţările subdezvoltate produc şi consumă cantităţi mici de antidăunători; în anul 1977 producţia de antidăunători a acestora a fost sub 10% din producţia mondială.

— În prezent, pe plan mondial, se utilizează aproximativ 600 de substanţe chimice diferite ca antidăunători, condiţionate în peste 60 000 produse comerciale.

— Din punctul de vedere al compoziţiei chimice, pesticidele pot fi clasificate în patru mari grupe:

● hidrocarburile clorurate, folosite în principal pentru producerea insecticidelor. Aceste produse au o intensă activitate biologică, al cărei efect nu se limitează numai la insecte. Aceste produse răspîndite în general sub formă de pulberi sînt rezistente la biodegradare, astfel că se acumulează adesea pe vegetale şi în organismele animalelor şi ale oamenilor, menţinîndu-şi proprietăţile toxice;

● compuşii organofosforici, care se deosebesc de hidrocarburile clorurate, se degradează uşor în organismele vii, astfel că nu pot genera acumulări toxice;

● esterii acidului carbonic, care sînt utilizaţi pentru fabricarea de insecticide şi erbicide. Datorită biodegradabilităţii lor, aceşti esteri nu sînt toxici nici pentru animale şi nici pentru om;

● diverşi compuşi organometalici (zinc, cadmiu, cupru, mercur), utilizaţi în principal ca fungicide. Aceşti compuşi se pot acumula în sol şi au efecte prejudiciabile asupra florei şi faunei.

— În prezent aceştia sînt înlocuiţi în mod sistematic cu fungicide organice biodegradabile. Compuşii cu arsen, mercur şi cupru sînt extrem de periculoşi.

— Tendinţa de biodegradabilitate a pesticidelor depinde în principal de compoziţia chimică a acestora, de solubilitatea lor în apă, de posibilitatea de hidroliză, precum şi de sensibilitatea lor la radiaţiile ultraviolete, respectiv de tendinţa de fotodescompunere.

— Pesticidele sînt răspîndite în atmosferă în timpul fabricării, al depozitării şi al utilizării lor în agricultură. Măsurile de combaterea poluării în secţiile de producţie şi în depozite se bazează pe tehnici bine cunoscute, ca: absorbţia, adsorbţia, filtrarea, spălarea gazelor sau alte metode de recuperare a pulberilor. Datorită progreselor tehnice realizate în domeniul protecţiei mediului de lucru, dificultăţile ce apar la combaterea poluării mediului înconjurător în secţiile de fabricaţie sau în depozite sînt mai mult de ordin economic decît tehnic. În schimb, în timpul aplicării lor asupra culturilor ele sînt răspîndite în atmosferă, fără efecte utile, dar cu efecte nocive, în proporţii ce pot atinge 50% din cantitatea administrată.

Reducerea efectelor toxice ale pesticidelor poate fi realizată pe următoarele căi:

● modificarea compoziţiei chimice în vederea reducerii toxicităţii faţă de animale şi faţă de om şi a creşterii biodegradabilităţii;

● trecerea de la fabricaţia de pulberi la fabricaţia de granule, pe care vîntul să nu le poată transporta la distanţe mari de la locul de aplicare;

● folosirea unor utilaje speciale pentru aplicarea pesticidelor pe sol sau pe vegetaţie.

Toate aceste căi de reducere a poluării atmosferei constituie de fapt tendinţe de care industria chimică trebuie să ţină seama în programele de dezvoltare a producţiei acestora.

În ceea ce priveşte problemele legate de poluarea atmosferei la fabricarea fibrelor chimice, din raportul prezentat la seminarul menţionat se desprind următoarele:

— Producţia mondială de fibre chimice a atins în anul 1970 circa 8,5 mil. t, din care 42% au reprezentat fibrele artificiale şi 58% fibrele sintetice. Între anul 1970 şi 1975 indicele mediu anual de creştere a producţiei de fibre chimice a fost de 4,6%, datorită indicelui anual de creştere a producţiei de fibre sintetice, care a fost de 7%.

Principalele substanţe care poluează atmosfera în cadrul fabricării fibrelor chimice sînt hidrocarburile, sulfura de carbon, hidrogenul sulfurat, vaporii şi ceaţa de ulei.

Pe baza unui studiu efectuat în anul 1975, în S.U.A., pe tona de fibre sintetice sau artificiale se degajă următoarele cantități de substanțe nocive, exprimate în kilograme:

| Tipul fibrei | Hidrocarburi | $CS_2$ | $H_2S$ | Vapori de ulei |
|---|---|---|---|---|
| Celulozice | — | 27,5 | 3 | — |
| Poliamidice | 3,5 | — | — | 7,5 |
| Polinitriloacrilice | — | — | — | 3,5 |

În ceea ce privește problemele legate de poluarea atmosferei în sectorul de fabricare a cauciucurilor sintetice, din raportul prezentat la seminarul menționat se desprind următoarele:

— Producția mondială totală de cauciuc a atins în anul 1975 peste 10 mil. t., din care circa 68% reprezintă cauciucurile sintetice. Între anii 1971 și 1975 indicele mediu anual de creștere a producției mondiale de cauciucuri sintetice a atins 2%, în timp ce, în aceeași perioadă, pentru cauciucul natural acest indice a fost de numai 1,4%.

— Emisiunile ce apar în producția de cauciucuri sintetice sînt în principal hidrocarburile folosite ca monomeri. Pe baza unui studiu efectuat în S.U.A. în anul 1975 în uzinele producătoare de cauciuc butadienstirenic și butadien-acrilonitrilic, emisiunile, exprimate în kilograme pe tona de cauciuc, sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| — butadienă | 20 |
| — metilpropan | 7,5 |
| — butină | 1,5 |
| — butadienă | 0,5 |
| — dimetilheptan | 0,5 |
| — pentan | 1 |
| — acetonitril | 0,5 |
| — acrilonitril | 8,5 |
| — acroleină | 1,5 |

Reducerea acestor emisiuni în cele mai multe din cazuri este posibilă din punct de vedere tehnic, ea implicînd cheltuieli de investiții și costuri sporite în fabricația cauciucurilor sintetice. În fiecare țară se iau măsuri tot mai severe pentru reducerea acestor emisiuni.

## · cooperare - dezvoltare

Firma engleză de inginerie chimică Davy Powergas va construi în R. P. Chineză două instalații pentru fabricarea oxoalcoolilor, fiecare avînd o capacitate anuală de 60 000 t/an. Una dintre acestea va fi amplasată în cadrul complexului petrochimic de la Taching, iar pentru a doua încă nu s-a luat o hotărîre definitivă. Valoarea contractului este de 70. mil. dolari. Instalațiile vor lucra după cea mai modernă tehnologie pusă la punct de Davy — Powergas, în colaborare cu Union Carbide, care utilizează pentru conversia olefinelor catalizatori pe bază de rodiu. Se afirmă că acest procedeu este cu circa 20% mai ieftin decît tehnologiile convenționale.

★

În Belgia, în cadrul complexului de la Mons, a început construcția instalației de dicumilperoxid (DCP), care se realizează de către firma Akzo Chemie în colaborare cu Mitsui Petrochemical.

Fabrica, va produce 1000 t/an, va costa circa 20 mil. guildeni și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1980.

Produsul finit se va utiliza la vulcanizarea cauciucului sintetic și a poliolefinelor.

★

Corporația indiană Gujarat Industrial Investment (GIIC) construiește la Baroda, statul Gujarat, o instalație de fenol cu o capacitate anuală de 10 000 t. Aceasta va lucra după procedeul Stamicarbon, care utilizează ca materie primă toluenul.

Ingineria de bază va fi asigurată de Societatea franceză Krebs. Conform condițiilor contractuale, majoritatea utilajelor se vor realiza în țară.

Valoarea investițiilor se va ridica la 140 mil. rupii și se vor realiza în circa trei ani.

★

Societatea italiană Montedison a hotărît să fabrice noi produse în cadrul Complexului său de peroxizi de la Spinetta Marengo. În prima etapă se prevede realizarea unei instalații care va produce anual 2 000 t peroximon K, utilizat ca întăritor pentru rășinile poliesterice nesaturate.

A doua etapă de dezvoltare are în vedere fabricarea peroximonului F și dicumilperoxidului, utilizat la vulcanizarea cauciucului și a materialelor plastice. În final se vor produce și cetonperoxizi folosiți ca inițiatori de polimerizare pentru PVC, polietilenă de densitate joasă și alte materiale plastice.

Investițiile totale vor atinge 30 miliarde lire.

★

Societatea de stat Petroleos de Portugal a hotărît construirea unei instalații de negru de fum pe care o va amplasa în cadrul complexului de produse aromate de la Sines. Aceasta va produce anual 20 000 t și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1980.

★

Societatea iordaniană Dead Sea Potash a hotărît realizarea a două mari proiecte, și anume, unul are în vedere construirea unei instalații care să producă anual 30 000 t brom și celălalt se referă la o fabrică de magnezie de 50 000 t/an.

Prima se va realiza în colaborare cu Societatea americană Great Lakes Chemical și urmărește obținerea bromului din Marea Moartă — cea mai bogată și mai ieftină sursă mondială. Investițiile sînt evaluate la 40 mil. dolari si se vor termina pînă în 1982.

Fabrica de magnezie care va costa 60 mil. dolari va lucra după tehnologia furnizată de societatea Austrian Ruthner Comp.

★

Divizia organică a societății engleze ICI a hotărît să investească 5,5 mil. lire pentru dublarea capacității de fabricație a produselor biocide de tip Proxel din cadrul Complexului de la Huddersfield — Anglia. Instalația va fi proiectată de către firma Matthew Hall Norcain și va fi gata la jumătatea anului 1980.

Aceasta va lucra după un procedeu continuu pus la punct de ICI, tehnologia fiind condusă cu ajutorul unui computer, ceea ce va permite o funcționare constantă concomitent, cu realizarea de economii de fabricație.

Produsele de tip Proxel sînt utilizate ca bioacizi împotriva unei game largi de microorganisme, pentru protejarea metalului fo-

losit sub apă, controlul depunerilor de noroaie în sistemele de apă industrială, precum și pentru protejarea (mărirea duratei de depozitare) a unor produse.

★

Societatea engleză UOP a semnat două contracte cu firma braziliană Detergentes do Nordeste (Deten) pentru construirea de instalații care să producă intermediari necesari fabricării detergenților.
Cele două instalații vor fi amplasate în cadrul Complexului petrochimic de la Camacari, în statul Bahia. Una dintre acestea va produce n-olefine după tehnologia Pacol de hidrogenare catalitică a *n*-parafinelor. Acestea vor servi ca materie primă la fabricarea detergenților printr-un procedeu de alchilare, într-o instalație de 35 000 t/an alchilbenzen, necesar obținerii detergenților biodegradabili. Aceste fabrici sînt primele de acest fel din Brazilia și vor intra în funcțiune în 1981.

★

Societatea italiană Sowit SpA din Milano, construiește în Libia, pe baza unui contract semnat cu aceasta, două instalații pentru desalinarea apei de mare. Investițiile necesare sînt de 4 mil. dolari, fiecare unitate urmînd să producă zilnic 4500 $m^3$ apă potabilă.

★

Societatea Monsanto a hotărît să investească cîteva milioane de dolari pentru a dezvolta producția de compuși izocianurici cloruraţi de la Sauget-Illinois, pe care îi comercializează sub denumirea de produse ACL. Această decizie a fost luată ca urmare a creșterii anuale a necesarului cu 6%. După realizarea noii investiții, producția de acid triclorizocianuric și de săruri ale acestuia va ajunge la 20 000 t/an. Produsele ACL se utilizează la dezinfectarea apei din piscine și din bazine de înnot.

★

Film Cooling Towers din Anglia va livra două turnuri de răcire care vor fi montate în cadrul celor două instalații de metanol, care se construiesc în U.R.S.S. fiind una din cele mai mari din lume. Fiecare fabrică va produce zilnic 2500 t.
Turnurile răcesc apa de proces la −55°C, debitul orar al fiecăruia fiind de 3 400 $m^3$. Costul acestora este de 150 000 lire.

★

Societatea Hüls a început construcția la Marl — R.F.G., a unei noi instalații pentru fabricarea metil-*terț*-butileterului (MTBE). Aceasta se utilizează la îmbunătățirea cifrei octanice a benzinelor, înlocuind astfel compușii de plumb, care sînt toxici.
Instalația va lucra după un procedeu pus la punct de societatea menționată și pe care îl aplică din 1976 într-o instalație de 50 000 t/an amplasată pe aceeași platformă.

★

Societatea Badger America, Inc. a anunțat că a terminat construcția noii instalații de 100 000 t/an etilbenzen-stiren aparținînd companiei braziliene Estireno do Nordeste. Fabrica, amplasată pe platforma petrochimică de la Camacari-Bahia, utilizează procedeele Union Carbide-Badger pentru fabricarea etilbenzenului și Cosden-Union Carbide-Badger pentru obținerea stirenului. Ingineria de bază a fost asigurată de societatea Badger.

★

Societatea vest-germană Uhde a semnat un contract cu Hindustan Organic Chemicals din India pentru realizarea unei instalații care să producă acid azotic de concentrație ridicată. Aceasta va fi amplasată la Rasayani-Maharashtra și va produce anual 16 500 t după procedeul Uhde. Pe lîngă tehnologie, aceasta asigură ingineria de bază și detaliu, asistență tehnică la montaj și punere în funcțiune, precum și marea majoritate a utilajelor importante.
Acidul azotic concentrat care se va produce în 1981 va fi utilizat în industria de lacuri și vopsele, precum și la obținerea unor intermediari necesari fabricării produselor farmaceutice.

# din țările socialiste

## U.R.S.S.

Producția de agenți de spălare de sinteză în Uniunea Sovietică în anul 1977 a atins 825 000 t, ocupînd astfel locul al treilea în lume la această categorie de produse, după S.U.A. și R.F. Germania. În ceea ce privește producția de săpun, Uniunea Sovietică se află pe primul loc, în anul 1977 producția acesteia atingînd 865 000 t, în timp ce în S.U.A. s-au produs în același an numai 600 000 t.
Conform prevederilor planului cincinal, la nivelul anului 1980 volumul producției de agenți de spălare de sinteză trebuie să atingă 1,5 mil. t.
Producția de agenți de spălare de sinteză a început în anul 1953 la Kazan, cu fabricarea de alcooli grași sulfurați. În același an a început și fabricația de acizi grași de sinteză. După anul 1960, producția de agenți de spălare de sinteză s-a diversificat, fabricîndu-se noi agenți tensioactivi, tripolifosfat, perborați, agenți de albire și alte produse auxiliare cu ajutorul cărora s-au produs atît detergenți universali, cît și detergenți speciali pentru fibre sintetice, bumbac, lînă, mătase, precum și agenți de spălare pentru diverse scopuri industriale.

## R.S.F. IUGOSLAVIA

În Iugoslavia, producția de țiței urmează să atingă circa 4,6 mil. t în anul 1980, față de 3,7 mil. t în 1975, iar cea de gaze naturale 3 mrd./m$^3$; față de 1,554 mrd. m$^3$ cubi în anul 1975.
Producția de materiale plastice urmează să crească în acest cincinal de peste trei ori, atingînd 600 000 t în anul 1980, iar cea de fibre sintetice se va dubla, atingînd 130 000 t. Producția de cauciuc sintetic, care a început în acest cincinal, urmează să atingă 80 000 t în anul 1980.
În prezent se construiește un nou complex petrochimic în colaborare cu Compania Dow Chemical, care va dispune în anul 1979 de o capacitate de producție de 50 000 t/an polietilenă de înaltă densitate, 150 000 t/an dicloretilenă și 200 000 t/an policlorură de vinil. În următorii doi ani vor fi instalate următoarele noi capacități: 70 000 t/an polietilenă de joasă densitate, 200 000t/an stiren, precum și alte instalații de valorificare a produselor secundare. Într-o a treia etapă urmează a fi pusă în funcțiune o instalație de etilenă de 400 000 t/an.
În anul 1979, pe conducte de 735 km care vor lega coasta Mării Adriatice cu Cehoslovacia și Ungaria și care vor alimenta și cinci rafinării din Iugoslavia, vor fi transportate circa 16 mil. t țiței, iar în anul 1980, 20 mil. t țiței.

★

La Sabac, s-a pus în funcțiune o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de producție de 330 000 t/an, folosind ca materie primă pirita și blenda.
Pe aceeași platformă, în colaborare cu firma Lurgi s-a construit o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de producție de 99 000 t/an $P_2O_5$, pe baza tehnologiei Fisons. În cursul acestui an se va pune în funcțiune o instalație de îngrășăminte complexe cu o capacitate de producție de 264 000 t/an.

## R. P. BULGARIA

În Bulgaria, producția de îngrășăminte chimice folosind gazele naturale importate din Uniunea Sovietică, va spori în actualul plan cincinal cu 80%. De asemenea, în actualul plan cincinal se prevăd importante sporuri de producție și la alte grupe de produse chimice, cum sînt fibrele sintetice cu 77%, materialele plastice cu 57%, produsele cosmetice și de parfumerie cu 52%, detergenții cu 80% etc.
În cadrul acestor dezvoltări, anul trecut au fost puse în funcțiune numeroase noi capacități de producție printre care figurează și o instalație de caprolactamă cu o capacitate de producție de 15 000 t/an, construită în colaborare cu firma elvețiană Luwa. În cursul actualului plan cincinal se vor pune, de asemenea în funcțiune o instalație de cauciuc sintetic la Vidin și una de fibre sintetice la Iambol.

## R.D.G.

Ca urmare a importului de țiței în continuă creștere în ultimii 15 ani industria petrochimică a cunoscut o amplă dezvoltare.
Primul complex petrochimic a fost construit la Schwedt, în anul 1964, pe baza țițeiului din import U.R.S.S. În Republica Democrată Germană s-au descoperit unele zăcăminte de gaze naturale și de țiței al căror nivel de extracție anual atinge 8 mrd. m$^3$ gaze și 200 mii t țiței.
Importul total de țiței al Republicii Democrate Germană a crescut de la 1 941 000 t în anul 1960 la 10 334 000 t în anul 1970 și, respectiv, la 16 997 000 t în anul 1975.
În anul 1967, la Leuna, a fost pus în funcțiune un al doilea complex petrochimic.
Alimentarea Combinatului de îngrășăminte azotoase de la Piesteritz se realizează prin intermediul unei conducte de gaze naturale din U.R.S.S.
Republica Democrată Germană importă mici cantități de țiței și din Irak. Importul de țiței irakian a crescut de la 913 000 t în anul 1973 la 1 760 000 t în anul 1974, în anul 1975 atingînd un nivel de 1 454 000 t.
Republica Democrată Germană este unul dintre cei mai mari producători de cărbune din lume, nivelul producției atingînd 246 706 mil. t în anul 1975. Din acest motiv, deși în ultimul deceniu și jumătate petrochimia s-a dezvoltat cu precădere, combinatele chimice de la Buna și de la Bitterfeld au rămas în continuare profilate pe valorificarea cărbunelui.
Combinatul chimic de la Buna este cel mai mari producător de materiale plastice și singurul producător de cauciuc sintetic din Republica Democrată Germană, iar combinatul, chimic de la Bitterfeld produce o gamă largă de erbicide, insecticide, produse farmaceutice, pigmenți organici, precum și alte produse chimice organice și anorganice folosind ca materie primă de bază cărbunele. Ca urmare a dezvoltării industriei petrochimice, instalațiile pentru hidrogenarea cărbunilor în vederea obținerii unor combustibili lichizi de la Leuna, Böhlen și Zeitz au fost oprite.
În afara cărbunilor, Republica Democrată Germană deține importante zăcăminte de săruri de potasiu, volumul producției acestora (3,02 mil. t $K_2O$ în anul 1975) situînd Republica Democrată Germană pe locul trei în lume, după Uniunea Sovietică și Canada.
Dezvoltînd cu precădere industria chimică, diversele subramuri ale industriei chimice în perioada 1960—1976 au cunoscut următorii indici de creștere:

| | |
|---|---|
| fibre sintetice | 484% |
| materiale plastice | 457% |
| medicamente | 314% |
| amoniac și azbest | 222% |
| produse chimice de mic tonaj | 172% |
| produse chimice de bază | 124%. |

În tabelul 1 se indică în mii tone producția principalelor produse chimice în perioada amintită.
Din examinarea acestui tabel se desprinde creșterea spectaculoasă a producției de îngrășăminte în perioada 1970—1976 și, în special, a celei de îngrășăminte cu azot, ca urmare a punerii în funcțiune în anii 1973—1974 a combinatului de îngrășăminte azotoase de la Piesteritz, care consumă anual peste 1 mrd. Nm$^3$ de gaze naturale.
În aceeași perioadă, s-au remarcat creșteri mari de producție și în industria de fibre sintetice (2,48 ori), în cea de materiale plastice (63%), de detergenți (3,5 ori).
În actualul plan cincinal creșterea producției industriei chimice este cam de același ordin de mărime ca și în cincinalul anterior, prevăzîndu-se un spor mediu de producție a produselor chimice de 50%. De asemenea, paralel cu creș-

Tabelul 1

| Produsul | 1960 | 1970 | 1976 |
|---|---|---|---|
| Benzen | 1079,7 | 2236,2 | 2982,1 |
| Acid sulfuric | 729,4 | 1099,2 | 856,8 |
| Sodă caustică | 327,0 | 412,8 | 440,6 |
| Carbonat de sodiu | 593,7 | 676,3 | 829,0 |
| Hidroxid de potasiu | 35,1 | 45,0 | 49,0 |
| Amoniac | 477,1 | 584,7 | 1360,9 |
| Îngrășăminte potasice ($K_2O$) | 1666,0 | 2420,0 | 3161,0 |
| Îngrășăminte cu azot (N) | 334,1 | 395,2 | 776,1 |
| Îngrășăminte cu fosfor ($P_2O_5$) | 165,8 | 429,3 | 423,3 |
| Metanol | 73,4 | 163,5 | 243,5 |
| Acid acetic (100%) | 51,3 | 128,8 | 128,2 |
| Cauciuc sintetic | 86,7 | 117,9 | |
| Materiale plastice | 115,1 | 370,2 | 678,0 |
| Fibre sintetice | 7,6 | 47,3 | 117,6 |
| Detergenți | — | 25,1 | 92,1 |

terea producției se prevede și o valorificare superioară a produselor chimice, a produselor finite și a bunurilor de consum. Pe această linie se urmărește realizarea unei game largi de produse noi în domeniul adezivilor sintetici de tip ureoformaldehidici și produse noi pe bază de polietilenă de joasă densitate, la Combinatul chimic de la Leuna, un nou catalizator pe bază de vanadiu, precum și noi agenți pentru conservarea fructelor la Bitterfeld, noi dispersii din poliacrilați la Buna, precum și noi sortimente de lacuri și vopsele.

Valoarea investițiilor destinate industriei chimice a ajuns în 1976 la 3670 mil. mărci, sumă ce reprezintă 16,2% din totalul investițiilor destinate industriei.

În actualul plan cincinal sînt prevăzute numeroase instalații noi realizate prin cooperare cu alte firme străine. Printre acestea figurează și un nou complex pentru producerea hidrocarburilor aromatice la Combinatul de la Schwedt, care se realizează în cooperare cu compania japoneză Mitsui-Toyo Engineering. În cadrul complexului se prevede realizarea unei instalații de cracare catalitică cu o capacitate de 1,2 mil. t/an, precum și a unor instalații pentru separarea hidrocarburilor aromatice și pentru recuperarea sulfului. Paralel cu acestea se prevede și dezvoltarea rafinăriei de la Schwedt, cu 8,5 mil. t/an. Prin realizarea complexului de hidrocarburi aromatice se prevede obținerea a 700 000 t/an benzină și a 250 000 t/an benzen.

Alte dezvoltări sînt prevăzute la Combinatul chimic de la Bitterfeld, unde, printre altele, se va realiza și o instalație de electroliză cu o capacitate de 370 t/zi, care se construiește în colaborare cu compania Catalitic International. La Böhlen, se construiește o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 40 000 t/an etilenă, iar la Buna, o instalație de 60 000 t/an polietilenă de joasă densitate, o instalație de 30 000 t/an clorfluormetan, precum și o instalație de formaldehidă de 40 000 t/an, în colaborare cu compania Technimont. Pe aceeași platformă, în colaborare cu firma Uhde se construiesc două instalații de policlorură de vinil, avînd o capacitate de producție totală de 100 000 t/an. Pentru cincinalul viitor se fac pregătiri pentru construirea unui combinat de îngrășăminte cu azot care va produce 2400 t/zi acid azotic în două instalații de cîte 1200 t/zi fiecare, 3 400 t/zi azotat de calciu și amoniu, în două instalații de cîte 1 700 t/zi, precum și 150 t/zi azotat de amoniu poros și 80 t/zi azotat de amoniu cristalizat. Pentru asigurarea funcționării acestui complex, s-a prevăzut să fie livrate din Uniunea Sovietică 300 000 t/an amoniac sub formă lichefiată.

În cursul anului 1978, industria chimică a Republicii Democrate Germane a realizat 610 produse noi, din care 160 reprezintă bunuri de larg consum.

Ca urmare a dezvoltărilor realizate, a luat amploare și comerțul extern de produse chimice. La nivelul anului 1978, exportul de produse chimice a reprezentat 13% din valoarea totală a exportului, iar importul numai 10% din valoarea totală a importului. La unele produse chimice exportul ocupă o pondere însemnată din volumul total al producției. Astfel, în anul 1976 s-au exportat 416,1 mii t benzină, 1423,7 mii t motorină, 2428 mii t îngrășăminte potasice ($K_2O$), 295,8 mii t sodă calcinată și sodă grea, 35 mii t acid acetic, 76,6 mii t cauciuc sintetic, 63,7 mii t lacuri și vopsele, produse farmaceutice în valoare de 300,4 mil. mărci, produse fotochimice în valoare de 416 mil. mărci, antidăunători în valoare de 220 mil. mărci etc.

Republica Democrată Germană exportă produse chimice în țările socialiste, țările vest-europene, India, țările arabe, Angola, Etiopia, Brazilia și Columbia.

În afara acestor exporturi, Republica Democrată Germană cooperează cu Republica Socialistă Cehoslovacă pe linia producției de monomeri și polimeri. Astfel, Combinatul petrochimic de la Böhlen, care produce 300 000 t/an etilenă, transmite jumătate din producție în Cehoslovacia, la Zaluzi și la Neratovice. La Zaluzi există o instalație de polietilenă de 80 000 t/an, din care 40% se exportă în Republica Democrată Germană pentru compensarea etilenei primite, iar la Neratovice se produce policlorură de vinil.

Paralel cu dezvoltarea industriei chimice, în Republica Democrată Germană s-a dezvoltat și o puternică industrie de utilaj chimic, a cărei producție acoperă atît necesarul intern de utilaje, cît și cererile de instalații chimice pentru export. În cadrul exportului de instalații, Republica Democrată Germană a încheiat în cursul anului 1977 un contract cu Uniunea Sovietică pentru livrarea a 26 de instalații pentru prelucrarea țițeiului și uscarea gazelor, fiecare din acestea avînd o capacitate de prelucrare de 3,5 mil. t țiței/an. Aceste instalații se prevăd a fi montate în regiunile petrolifere din vestul Siberiei și sînt dimensionate pentru a funcționa la o temperatură exterioară de pînă la −55°C.

În ceea ce privește importurile de materii prime acestea sînt în creștere la rocile fosfatice și la alte produse pentru care Republica Democrată Germană nu dispune de materii prime, ca, de exemplu, țiței, pirite, alumină calcinată, cauciuc natural etc., și în scădere sensibilă la îngrășămintele cu azot, benzen și la alte produse pentru care s-au creat capacități de producție în ultimii ani.

V. D. IAKOBSON: Ökonomie der chemischen Industrie. **Economia industriei chimice.** Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978, 288 pag.

Această lucrare este traducerea în limba germană a lucrării cu același titlu, elaborată de un colectiv de autori, de sub îndrumarea docentului V. D. Iakobson și apărută în limba rusă, în anul 1975, în editura « Vîșaia șkcola » din Moscova. Este un manual universitar pentru studenții disciplinelor de tehnologie chimică din institutele de învățămînt tehnic superior.

Date fiind proporțiile, caracteristicile și importanța industriei chimice moderne, materialul tratat în manual este vast și, de asemenea, variat. Totuși, autorii prezintă o expunere sistematică și logică a acestui material bogat în 14 capitole de o extindere sensibil egală. Acestea sînt: 1. Chimizarea economiei naționale; 2. Eficacitatea economică a consumului de muncă socială în industria chimică; 3. Importanța economică a progresului tehnico-științific în industria chimică; 4. Baza energetică și de materii prime a industriei chimice; 5. Concentrarea, specializarea, combinarea și cooperarea în industria chimică; 6. Repartizarea teritorială a industriei chimice; 7. Bazele conducerii industriei chimice; 8. Planificarea industriei chimice; 9. Fondurile de producție ale industriei chimice; 10. Activitatea de investiții în industria chimică; 11. Aprovizionarea tehnico-materială în industria chimică; 12. Forța de muncă, productivitatea muncii și retribuția în industria chimică; 13. Cheltuielile de producție, beneficiul, rentabilitatea și formarea prețului de cost în industria chimică; 14. Finanțele și contabilitatea economică în industria chimică.

După cum se observă și din această indicare succintă a cuprinsului, autorii tratează într-un mod unitar și axat pe particularitățile industriei chimice, un mare număr de probleme economice deosebit de importante. În aceasta constă și principala reușită a acestei cărți. În alte lucrări economice cu preocupări asemănătoare sînt rareori studiate atît de multe probleme importante și diferite, ca cele menționate mai sus și aceasta într-un mod unitar care evidențiază pregnant interdependența în care se află toate acestea.

Expunerea clară și sistematică a materialului cuprins în carte contribuie și ea la depășirea scopului principal al lucrării, de a fi un manual didactic universitar. Astfel, după cum se indică și în prefață, cartea poate fi folosită cu succes și de către cadrele de specialitate, organizatorii procesului de producție și economiștii care lucrează în domeniile industriei chimice și petrochimice.

A. C. BANCIU

G. WOLF ȘI W. SCHNEIDER: Chemische Thermodynamik. Arbeitsbuch. **Termodinamică chimică. Carte de lucru.** Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1978, 262 pag. Această lucrare este a 4-a din seria de 7 colecții de cărți editate de Ministerul pentru școli superioare și de specialitate din RDG, care, pornind de la convingerea că, întrucît înmulțirea extraordinar de rapidă a informațiilor chimice nu mai permite confruntarea studenților cu multitudinea de necuprins a cunoștințelor chimice, a căutat să elaboreze o nouă formă de transmitere a științei. Acest obiectiv este realizat prin publicarea de Cărți didactice (Lehrbücher) și Cărți de lucru (Arbeitsbücher), în care leagă expunerea cunoștințelor asupra materiei cu o introducere în relațiile și legile ei fundamentale. Scopul acestei cărți este de a utiliza și adînci cunoștințele din Cartea didactică cu același titlu, corespunzătoare, completînd comportarea macroscopică a substanțelor prezentate în partea didactică cu exerciții, probleme, experiențe și probleme practice. În consecință, conținutul, ordinea de tratare și chiar simbolurile utilizate sînt orientate în întregime după Cartea didactică, din care cauză renunță la redarea rezumativă a simbolurilor. Bazele teoretice ale exercițiilor se sprijină pe cunoștințele redate în respectiva lucrare didactică. De aceea, o asimilare cuprinzătoare a cunoștințelor expuse este posibilă numai prin folosirea asociată a Cărții didactice și a celei de lucru. Întrucît termodinamica chimică își găsește aplicații practice de multe ori în calculul proprietăților macroscopice ale sistemelor materiale, metodele de calcul și exercițiile numerice constituie o parte importantă a Cărții de lucru, iar tabelele și datele termodinamice din anexe fac posibilă și efectuarea altor calcule din acest domeniu.

Unitățile folosite în lucrare sînt aproape fără excepție cele utilizate în mod oficial în RDG, adică cele ale sistemului de unități internaționale (SI); numai presiunea este exprimată în atmosfere și torr.

Cartea este împărțită în 8 părți: 1. Bazele termodinamicii chimice, cu capitolele în care se tratează metodele de lucru generale ale termodinamicii, ecuațiile de stare termice ale substanțelor pure și cercetările termodinamice pe microfaze; 2. Prima lege a termodinamicii, cu capitolele despre energia și entalpia internă și legile termochimiei; 3. Calorimetrie, cu un capitol despre bazele calorimetriei și unul despre metodele de determinări calorimetrice; 4. Legea a II-a a termodinamicii, unde în două capitole sînt tratate bazele legii a II și entropia, ca funcție de stare; 5. Legile generale ale echilibrului și neechilibrului, cu capitolele despre energia liberă, entalpia liberă și potențialul chimic; 6. Echilibre de fază, unde capitolele se referă la legea fazelor a lui Gibbs și la echilibre de faze în sisteme cu 1, 2 și 3 componenți; 7. Echilibre chimice și reacții chimice la neechilibru, cu capitolele despre legea acțiunii maselor și dependența de temperatură și presiune a constantelor de echilibru; 8. Echilibre la suprafețe-limită, unde capitolele tratează tensiunea superficială a lichidelor și adsorbția.

Capitolele sînt însoțite de descrieri de experiențe întocmite după schema: expunerea de principiu, modul de execuție și interpretarea, precum și de probleme și exerciții numerice. Cele două anexe ale cărții cuprind: 1. Rezolvările problemelor și 2. Tabele (punctele triple ale apei; presiuni de vapori la echilibru ale apei; constante crioscopice și ebulioscopice; date termodinamice ale unor substanțe anorganice și organice). Coperta a doua a cărții redă sistemul periodic al elementelor (reprezentarea cu perioade lungi). Utilizarea cărții este ușurată de indexul alfabetic de materie. Textul este ilustrat prin 53 de figuri, precum și cu numeroase tabele, în afara celor din anexe. Cartea este destinată studenților de la universități și școli superioare, dar este extrem de utilă tuturor cercetătorilor din domeniul chimiei și al industriei chimice.

A. WOHL

* * *

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

**Constantele de stabilitate pentru reacţiile de protonare a unor aminoacizi.** Constantele de stabilitate pentru formarea complecşilor protonaţi ai acidului hipuric, glicinei, α- şi ß-alaninei s-au determinat prin metoda titrării *p*H-metrice a lui Bjerrun-Calvin şi modificată de Irving-Rossotti, în amestecuri de 50/50 (vol/vol) etanol—apă, la 30°C. Pentru trei dintre aminoacizii studiaţi, s-au determinat şi constantele de stabilitate în apă. În cazul ß-alaninei, valoarea log $K_2^H$ este mai mare decît pentru α-alanină, datorită măririi distanţei dintre grupele amină şi carboxilică.

NATH, B. B. şi CHATTOPADHYAY, S., J. Indian Chem. Soc., **55**, nr. 2, febr. 1978, p. 122—125.

**Viscozitatea unor soluţii de răşini sintetice. Calcularea lor în domeniul unor concentraţii mai mari.** Dependenţa de concentraţie a viscozităţii se desfăşoară cu atît mai complicat cu cît răşina polimeră dizolvată are masa moleculară mai mică. În domeniul maselor moleculare de la circa $5 \cdot 10^4$ pînă la $10^5$ şi chiar mai mare, în cazul unor concentraţii finale medii pînă la mici şi la intervale mari de viscozitate ($1—2 \cdot 10^3$ pînă la $4—5 \cdot 10^3$ cP) este destul de satisfăcătoare relaţia lui Arrhenius, în forma modificată: $\log \eta_c = \log \eta_{c0} + \log_{e0} + \delta c^p$, unde $\delta$ reprezintă o constantă caracteristică, iar $\eta_c$ = vîscozitatea dinamică absolută a unei soluţii de concentraţie; $\eta_{c0}$ este vîscozitatea dinamică absolută a solventului. La mase moleculare mai mici de circa $5 \cdot 40^4$ începe o dependenţă crescîndă de concentraţie a parametrilor consideraţi iniţial constanţi, dependenţă care însă poate fi calculată, în cazul diferiţilor polimeri şi solvenţi. S-a stabilit că solvatarea devine din ce în ce mai dependentă de concentraţie atunci cînd masele moleculare ale polimerului scad, formîndu-se echilibre de asociere complicate. De la o anumită concentraţie se produce o inversiune de faze, răşina formînd faza externă şi preluînd rolul solventului. Sînt indicate relaţiile Arrhenius modificate şi condiţiile aplicării lor într-o formă simplificată.

MARWEDWL, G., Farbe Lack, **84**, nr. 10, oct. 1978, p. 762—765.

**Studiul asupra unor interacţiuni în sistemul benzocaină — salicilat de sodiu — PEG 300.** Proprietăţile unor medicamente pot fi influenţate de eventuale interacţiuni moleculare. Autorii au urmărit influenţa unor asemenea interacţiuni în cazul sistemului benzocaină — salicilat de sodiu — polietilenglicol (PEG) 300. Pe baza studiilor spectrale, ei au conclus că între fiecare pereche din cele trei componente pot exista slabe interacţiuni moleculare. Studii efectuate asupra solubilităţilor au condus la indicaţii cu privire la existenţa unor interacţiuni moleculare între benzocaină şi salicilat de sodiu, pe de o parte, şi între benzocaină şi PEG 300, pe de altă parte. Studiile asupra dizolvării relevă existenţa unui efect sinergetic între salicilatul de sodiu şi PEG 300 asupra vitezei de dizolvare a pulberii de benzocaină.

SALEH, A. M. şi YORK, P., Pharm. Ind. **40**, nr. 10, oct. 1978, p. 1076—1080.

**Vîscozitatea şi interacţiunea moleculară în sisteme cu dimetilsulfoxid (DMSO).** Prin determinarea viscozităţii sistemelor binare formate din DMSO şi benzen, toluen, dioxan, clorbenzen sau nitrobenzen, la diferite concentraţii, din ecuaţia Eyring se obţine valoarea energiei curgerii vîscoase, W, la 30°C. Pentru sistemele DMSO + benzen şi DMSO + dioxan, parametrul W arată valori puternic negative ceea ce sugerează interacţiuni dipol-dipol induse apreciabile, după cum a rezultat şi din valorile negative ale volumului de exces la amestecare. Pentru celelalte trei sisteme, parametrul W arată valori pozitive, ceea ce indică existenţa interacţiunilor de tip dipol-dipol relativ slabe, aşa după cum era de aşteptat şi din valorile pozitive ale volumelor de exces la amestecare.

GOPAL, R., AGARWAL, S. şi AGARWAL, D. K., J. Indian Chem. Soc., **55**, nr. 5, mai 1978, p. 501—502.

**Studiul geometriei moleculelor derivaţilor de izocianato- şi izotiocianato-silani prin metode de spectroscopie în i. r. şi dielectrometrice.** Autorii au studiat geometria sterică a membrilor seriei $(CH_3)_nSi(NCX)_{4-n}$ ($n = 0, 1,2,3, X = S,O$), în vederea stabilirii unghiului de legătură Si—N=C. Au determinat spectrul i.r. al acestor compuşi şi au măsurat momentele de dipoli. Spectrele în i.r. confirmă caracterul linear al acestei legături. Faptul acesta a fost atestat şi de cercetările efectuate pe modele cu geometrii felurite, obţinute luînd în calcul diferite momente de legătură. Devierea găsită la măsurătorile de difracţie electronică sînt cauzate de vibraţiile cu frecvenţă joasă şi amplitudine mare ale legăturii δSi—N=C=X. Pe baza valorilor momentelor de dipoli este de aşteptat ca valoarea unghiului de legătură N—Si—N să fie mai mare la izocianaţii di- şi tri-funcţionali decît unghiul tetraedric. Geometria diferită de cea a analogilor cu carbon se explică prin efectul $(d—p)\pi$.

VESZPRÉMI, T., NAGY, J., BARTA, I. şi ZSOMBOK, Gy., Magy. Kém. Folyoirat, **84**, nr. 6, iun. 1978, p. 275—282.

**Studii r.m.n. asupra compuşilor aromatici substituiţi cu grupa sulfonică. 5. Spectre r.m.n. $^{13}C$ ale unor 1- şi 2-naftoli substituiţi cu grupa sulfonică.** S-au înregistrat spectrele r.m.n. $^{13}C$ ale următorilor acizi: 1-hidroxi -4-naftalinsulfonic, 1-hidroxi-8-naftalinsulfonic, 2-hidroxi-6-naftalinsulfonic şi 2-hidroxi-8-naftalinsulfonic. Modificările în deplasările chimice induse de substituenţi s-au discutat în termeni ai teoriei orbitalilor moleculari semiempirice. S-a examinat şi tăria acidă a grupei hidroxil din aceşti compuşi, prin schimbările deplasării chimice observate pentru nucleele atomilor de carbon de care aceasta este legată.

LAJUNEN, L. H. J. şi RÄISÄNEN, K., Finn. Chem. Lett., nr. 6, iun. 1978, p. 207—208.

**Studiul unui sistem ternar prin r.m.n.** În studiul sistemelor ternare parţial miscibile, determinarea diagramei ternare este o operaţie care trebuie efectuată în primul rînd. Metodele convenţionale aplică titrarea, măsurători de densitate şi de volum pentru trasarea diagramei menţionate. În această lucrare se descrie aplicarea spectroscopiei r.m.n. în studiul sistemului ternar cloroform + acid sceptic + apă. În urma părţii experimentale şi a calculelor expuse în amănunt, se prezintă rezultatele obţinute, tabelar şi sub forma diagramei ternare, la temperatura de 25°C

CLAASEN, R., WOLCOTT, R. şi REINBOLD, P. E., J. Chem. Educ., **55**, nr. 8, aug. 1978, p. 542—544.

**Proprietăţile termodinamice ale sistemelor binare şi ternare. 7. Funcţiile termodinamice de exces ale sistemului dimetilsulfoxid-ciclohexan-toluen.** Energia liberă de exces ($g^E$) a sistemului menţionat s-a calculat pentru temperaturi diferite prin ecuaţia lui Wohl şi prin ecuaţia NRTL. Entalpia de amestec ($h^E$) şi entropia de exces s-au estimat, admiţînd o variaţie liniară a lui $g^E$ cu temperatura. Entalpia de amestec astfel determinată este comparată cu valori experimentale în intervalul 298—303°K. Rezultatele sînt prezentate în tabele şi grafic. Variaţiile lui $g^E$ şi $h^E$ arată maxime la aceeaşi fracţie molară a dimetilsulfoxidului, ca şi în cazul sistemului dimetilsulfoxid—ciclohexan—benzen, cu observaţia că valorile obţinute în sistemul studiat sînt mai mari decît pentru sistemul cu care s-a făcut comparaţia.

NISSEMA, A. şi KARVO, M., Finn. Chem. Lett., nr. 6, iun. 1978, p. 191—194.

**Coeficienţi de activitate în faza adsorbită.** S-au determinat coeficienţii de activitate pentru benzen şi acid acetic, la 20°C, pe suprafaţa gelului de oxid de staniu. Calculele s-au efectuat prin relaţia lui Everett. Valorile obţinute variază între 1,031 şi 0,870 pentru acidul acetic şi între 0,9729 şi 0,0003 pentru benzen, acestea pînă la fracţii molare ale acidului acetic de 0,7. Peste această valoare, amestecul de acid acetic-benzen se separă în două

faze. Rezultatele arată existenţa unor forţe intermoleculare puternice, în faza adsorbită.

MADAN, R. L., J. Indian Chem. Soc., 55, nr. 1, ian. 1978, p. 66—67.

**Adsorbţia clorului dizolvat în tetraclorură de carbon, pe diferite varietăţi de cărbune.** S-a studiat adsorbţia clorului din soluţie de $CCl_4$, la 30°C, pe 11 varietăţi de carbon: şase sorturi de negru de fum, două sorturi de cărbune vegetal fără cenuşă şi trei sorturi de cărbune activat. Clorul adsorbit este sub două forme: adsorbit reversibil şi adsorbit ireversibil. Adsorbţia reversibilă se datoreşte efectelor de suprafaţă iar adsorbţia ireversibilă este determinată în parte substituţiei atomilor de H (pi in reacţia —C—H + $Cl_2$ ⟶ —C—Cl + HCl), în parte adiţiei la centrele de nesaturare şi în parte prin fixare în goluri, colţuri sau discontinuităţi ale suprafeţei adsorbante. În cazul sorturilor de cărbune activat, adsorbţia ireversibilă duce la scăderea apreciabilă a suprafeţei specifice efective. Complexul carbon—clor arată o mare stabilitate termică.

PURI, B. R., SINGH, D. D. şi ARORA, V. M., J. Indian Chem. Soc. 55, nr. 5, mai 1978, p. 488—491.

**Desorbţia termică a speciilor superficiale formate la adsorbţia bioxidului de sulf pe azbest crisotilic natural şi călduri de sorbţie determinate calorimetric la 298, 323, 373 şi 423°K.** Diferitele forme de azbest sînt probabil poluanţii solizi cei mai bine studiaţi, iar $SO_2$ reprezintă unul din cei mai importanţi poluanţi gazoşi din centrele industriale. Datele prezentate în studiul de faţă pot contribui la elucidarea problemei existenţei unui sinergism la bolile provocate prin inhalarea simultană a acestor doi poluanţi. În articol se relatează determinarea căldurilor calorimetrice de adsorbţie a bioxidului de sulf adsorbit la 298, 323, 373 şi 423°K pe crisotili din California şi Quebec. S-au trasat izotermele de adsorbţie şi s-au calculat cîteva entropii molare diferenţiale. S-a studiat, la 25—450°C, desorbţia termică a speciilor de suprafaţă provenind de la adsorbţia bioxidului de sulf pe un crisotil din California, la 298°K. S-a demonstrat că în cursul interacţiunilor dintre adsorbant şi adsorbat are loc formarea de acid sulfuros şi acid carbonic, în afară de sulfiţi şi urme de alte substanţe. S-a propus un mecanism pentru explicarea adsorbţiei bioxidului de sulf, pe crisotil, care are în vedere căldurile de adsorbţie ridicate, observate la adsorbţia pe suprafeţe cu un grad de acoperire redus.

MURPHY, W. J. şi ROSS, R. A., Can. J. Chem. 56, nr. 14, 15 iul. 1978, p. 1847—1852.

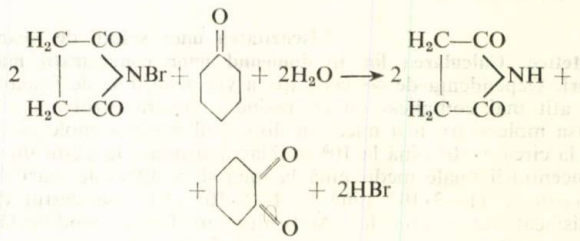
**Studiu potenţiometric al interacţiunilor dintre acizi humici şi cationi metalici.** Interacţiunile dintre componentele organice ale solului şi metale au un rol important în procesele de nutriţie a plantelor. S-au studiat interacţiunile unor cationi metalici bi- şi trivalenţi cu acizi humici naturali (extraşi din solul de la Kalimpong, Darjeeling, adîncimea 0—15 cm) şi sintetici şi derivaţi nitro-, sulfonaţi şi fosforilaţi ai lor. Ordinea mărimii căderii de *p*H indică următoarea scădere a tăriei interacţiunii metal-ligand: $Fe^{3} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$. Dintre diferiţii liganzi, capacitatea de a forma astfel de complecşi scade în ordinea: derivaţi fosforilaţi > nitraţi > sulfonaţi.

ADHIKARI, M., ROY, J. şi HAZRA, G., J. Indian Chem. Soc., 55, nr. 4, apr. 1978, p. 332—336.

**Cinetica reacţiei de reformare a metanolului cu vapori de apă.** Conservarea hidrogenului prin conversia sa în metanol, eventual transportul şi depozitarea acestuia, urmată de reproducerea de hidrogen din metanol a determinat studiul cinetic al reacţiei $CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 3H_2$. De observat că un mol de $H_2$ provine din apă. Reacţia s-a efectuat pe trei catalizatori diferiţi, catalizatori comerciali pentru reacţia de conversie a CO la temperatură scăzută: BASF K 3—40, ICI 52—1 şi Girdler 66-A. Experimentările s-au efectuat într-o instalaţie de laborator, pe 0,5 g de catalizator, diluat, în condiţii în care difuziunile internă şi externă erau eliminate din cinetica reacţiei, la temperaturi cuprinse între 150 şi 220°C. În fiecare dintre cele trei cazuri este valabilă relaţia $1/r = A + Ba$, în care $r$ = viteza de reacţie, $a$ = raportul apă/metanol, A şi B = constante. S-a efectuat un studiu detaliat pe catalizatorul BASF K 3—10 în sensul dovedirii existenţei unei cinetici Langmuir, în care adsorbţia apei are un efect negativ asupra vitezei de descompunere a metanolului. Parametrii cinetici obţinuţi prin modelul menţionat au sens fizic şi corelează bine datele experimentale.

SANTACESARIA, E. şi CARRÀ, S., Riv. Combustibili,. 32, nr, 7—8 iul.—aug. 1978, p. 227—231.

**Mecanismul oxidării ciclohexanonei cu N-bromsuccinimidă.** Oxidarea ciclohexanonei cu N-bromsuccinimidă (NBS) s-a efectuat în prezenţa acetatului de mercur. Ciclohexanona se transformă în 1, 2-ciclohexandionă:



Studiul cinetic a evidenţiat ordinul de reacţie zero faţă de NBS şi ordinele de reacţie unu, faţă de ciclohexanonă şi $[H^+]$. Nu s-au remarcat efecte ale tăriei ionice, ale acetatului de mercur sau ale succinimidei. Adăugarea de metanol arată un efect pozitiv asupra vitezei de reacţie. S-a presupus un mecanism de reacţie şi s-a precizat că formarea ciclohexanonei protonate, din forma sa enolică, este etapa determinantă de viteză.

MUSHRAN, S. P., BOSE, A. K. şi TIWARI, J. N., J. Indian Chem. Soc. 55, nr. 1, ian. 1978, p. 41—43.

**Studiul cineticii procesului de dizolvare a metagermanatului de calciu în soluţii de acid clorhidric.** S-a cercetat cinetica procesului de dizolvare a metagermanatului de calciu, $CaGeO_3$, în soluţii de HCl de concentraţii 0,1—1,0 *n* şi s-au calculat valorile vitezelor specifice de dizolvare şi energiile aparente de activare. S-a stabilit că procesul de dizolvare are loc în domeniul de difuziune. Valorile experimentale ale vitezelor de dizolvare a $CaGeO_3$ sînt mai mici decît cele teoretice, fenomen care se explică prin formarea unei pelicule de bioxid de germaniu pe suprafaţa germanatului de calciu.

KRIUKOVA, V. N. şi BOLONDZ, F. M., Izv. VUZ, Himia i Him. Tehnol, 21, nr. 10, oct. 1978, p. 1430—1432.

**Viteze de solvoliză în solvenţi micşti aquo-organici. 5. Cinetica decarboxilării alcaline a ionului de tricloracetat în soluţii de apă-etanol.** S-a studiat, la temperaturi cuprinse între 35 şi 70°C, cinetica de decarboxilare alcalină a ionului de tricloracetat în soluţii de etanol-apă. Viteza de reacţie este de ordinul unu în raport cu ionul de tricloracetat şi este independentă de concentraţia ionului de hidroxid. Reacţia este favorizată prin creşterea concentraţiei etanolului în soluţiile de apă-etanol. Viteza de reacţie variază cu adăugarea de etanol într-un mod nelinear; ea creşte cu reciproca constantei dielectrice a mediului, iar curba reprezentativă a lui log $k$ în raport cu $1/D$ este aproximativ lineară pentru amestecuri de solvenţi cu mai putin de circa 0,7 fracţii molare apă, dar este puternic curbată spre capătul corespunzător apei pure. Parametrii de activare a reacţiei prezintă o creştere regulată în domeniul de compoziţie a solventului corespunzător unor fracţii molare ale apei de 0,3—1,0. Rezultatele se discută, pe de o parte în lumina influenţei presiunii interne şi a polarităţii solventului asupra reactivităţii, iar pe de altă parte, sub aspectul creşterii cantităţii structurii conţinînd punţi de hidrogen în soluţii bogate în apă.

DIEFALLAH, EL-H. M. şi EL-NADI, A. M., Can. J. Chem., 56, nr. 15, 1 aug. 1978, p. 2053—2057.

**Studiul reacţiilor omogene şi al celor catalizate omogen cu ajutorul coloanei de cromatografie de gaze.** Studiul reacţiilor chimice catalizate omogen prin cromatografie în fază gazoasă este posibil atunci, cînd reacţia are loc într-o fază lichidă staţionară adecvată. Exemplul unei reacţii de hidrogenare catalizată de complexul Wilkinson tris (trifenilfosfin) clororodiu (I) de ordinul I, arată că, la interpretarea cinetică a diferitelor domenii ale cromatogramei de reacţie se obţin valori concordante ale constantei de viteză. În cursul studiului cinetic al reacţiei este posibilă şi determinarea valorilor termodinamice ale reactanţilor dizolvaţi, dacă condiţiile reactorului cromatografic ideal sînt aproximativ îndeplinite. În cazul folosirii unor materiale purtătoare active, gradul de încărcare cu faza lichidă trebuie să fie de peste 15% sau trebuie folosite materiale inerte. Metoda de cromatografie de gaze de urmărire a reacţiilor poate fi utilizată atunci, cînd cel puţin unul din reactanţi este gazos, respectiv poate fi volatilizat fără descompunere. Metoda poate fi folosită în cazul unor solvenţi volatili, dacă se saturează în prealabil curentul de gaz purtător cu vaporii solventului. La reacţiile omogene, în cazul general se pot determina atît constantele de viteză ale reacţiei în faza gazoasă, cît şi cele din faza lichidă. La reacţiile catalizate omogen, problema se reduce la transformările exclusive ale reactanţilor în faza lichidă care conţine catalizatorul. În modul acesta se pot măsura şi interpreta rapid atît cinetica reacţiilor catalizate de complecşi, cît şi interacţiunea dintre catalizator şi reactanţi folosindu-se cantităţi mici de substanţe şi aparate prevăzute cu sisteme de detecţie de înaltă sensibilitate şi specificitate.

PSCHEIDL, H., BETHKE, K. şi HABERLAND, D., Z. Chem. (Leipzig), **18**, nr 11, noiem. 1978, p. 393—399.

**Studiul electrochimic al catalizatorilor de paladiu-cupru pe suport de carbon.** S-a efectuat un studiu al catalizatorilor de paladiu-cupru pe suport de cărbune activ, cu un conţinut de paladiu de 5% în greutate şi conţinuturi de cupru variind între 0 şi 40% atomare, preparaţi prin reducere consecutivă. S-a utilizat o metodă electrochimică (polarizare potenţiodinamică) pentru a cerceta adsorbţia hidrogenului, precum şi fazele existente pe suprafaţa catalizatorului. Activităţile catalizatorilor au fost măsurate în hidrogenarea în fază lichidă a ciclohexanei. În afară de conţinutul de cupru al eşantioanelor, caracteristicile examinate depind într-o mare măsură şi de vîrsta catalizatorului.

MALLÁT, T., PETRÓ, J. şi SCHÄFFER, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **98**, nr. 2, p. 175—182.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Influenţa difuziunii asupra selectivităţii distilării prin antrenare.** La distilarea prin antrenare, în amestecul de lichide se introduce vapori sau un gaz, cu rol de suport. În general, prin acest mijloc este favorizată îndepărtarea componentului mai volatil din lichid, proces numit şi stripare. Selectivitatea distilării cu ajutorul unui agent de antrenare depinde atît de volatilitatea relativă, dar şi de vitezele de difuziune ale componentelor din faza lichidă şi din faza gazoasă. Dacă un component mai greu volatil difuzează mai repede în faza gazoasă decît un component mai uşor volatil, atunci primul se îmbogăţeşte în faza gazoasă iar, ca urmare, punctele azeotropice nu mai reprezintă limite de separaţie, fenomen care poate avea aplicaţii la separarea unor amestecuri azeotropice. O mare rezistenţă la difuziune, în faza lichidă, poate conduce la înlăturarea selectivităţii, ceea ce poate avea repercusiuni negative, de exemplu la îndepărtarea unor amestecuri binare de lichide din materiale poroase. După ce sînt descrise încercările în laborator şi în staţie pilot de a aplica distilarea prin antrenare în vederea urmăririi influenţei difuziunii asupra selectivităţii în cazul unor amestecuri etanol/apă, respectiv propanol/apă, se discută aplicarea procedeului la separarea unor amestecuri azeotropice, la uscarea unor materiale solide care conţin solvenţi, precum şi la stabilirea gradului de acţiune a unor coloane de separare cu talere şi umplutură.

SCHLÜNTER, E. U., Chem.-Ing.-Tech., 50, nr. 10, oct. 1978, p. 749—754.

**Un sistem pentru măsurarea unor parametri fizici la comprimarea tabletelor.** Este prezentată o metodă relativ simplă pentru măsurarea unor parametri fizici de importanţă la comprimarea tabletelor. Sistemul propus permite stabilirea forţelor de vîrf, a curbelor forţă-deplasare, a forţelor de frecare, a forţelor reziduale etc. Ea prezintă avantajul aplicării atît pentru o singură tabletă, cît şi pentru măsurători în serie, permiţînd obţinerea unor valori medii. În modul acesta rezultă şi devierile standard şi alţi diferiţi parametri statistici.

PUUMALAINEN, P., JUSLIN, M. şi NYYSSÖNEN, J., Pharm. Ind., **40**, nr. 9, sept. 1978, p. 979—981.

**Posibilităţi de calculare a echilibrelor vapori/lichid.** Indicaţiile cantitative cu privire la echilibrele între fazele vapori şi lichid sînt premise necesare pentru proiectarea instalaţiilor de distilare şi rectificare. Pentru calcularea unor asemenea echilibre, comportarea la amestecare reală, la presiuni pînă la cîţiva bari, poate fi descrisă în general prin coeficienţii de activitate din faza lichidă. Aceşti coeficienţi sînt dependenţi de temperatură şi, într-o măsură redusă, funcţii de temperatură şi presiune. Pentru descrierea dependenţei de concentraţie a coeficienţilor de activitate din faza lichidă există diferite relaţii stabilite de diverşi autori. Cele bazate pe principiul compoziţiei locale permit descrierea echilibrelor unor sisteme policomponente numai din date pentru amestecuri binare. În cazul cînd nu există date stabilite experimental, coeficienţii de activitate pot fi stabiliţi prin metoda UNIFAC ( = UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients), bazată pe principiul separării moleculelor în grupe structurale. O altă cale de calculare a echilibrelor vapori/lichid se bazează pe ecuaţii de stare. Aplicarea principală a unor asemenea ecuaţii de stare pentru echilibre vapori/lichid este corelarea datelor experimentale în domeniul unor presiuni ridicate.

ONKEN, U., Chem.-Ing.-Tech., 50, nr. 10, oct. 1978, p. 760—766.

**Tehnica membranei lichide — un proces de extracţie promiţător.** Noţiunea de membrană lichidă desemnează componenta unei poliemulsii, formate în general din trei faze lichide, care permite separarea în spaţiu a unei faze în exces exterioare (continuă sau discontinuă) de o fază dispersată. Transportul de materie, selectivitatea şi viteza de schimb ale unei membrane lichide sînt limitate în primul rînd de solubilităţile şi coeficienţii de difuziune ale permeaţilor din faza membrană. Tehnica procesului de extracţie/stripare simultane este denumită tehnica membranei lichide şi reprezintă un procedeu foarte selectiv de separare a unor amestecuri organice şi anorganice. Se dă o reprezentare schematică şi se discută un model de membrană lichidă. În principiu, procesul de permeaţie este alcătuit din cinci etape: difuziunea filmului prin stratul limită între faze (1); sorbţia pe membrană; difuziunea prin membrană; desorbţia de pe membrană; difuziunea filmului prin stratul limită între faze (2). De deosebită importanţă pentru grosimea membranei viteza de schimb, stabilitatea şi selectivitatea membranelor lichide sînt viscozitatea membranei şi concentraţia de tensidă. Relaţiile dintre acestea sînt discutate cantitativ pe baza unor cercetări ilustrative. De asemenea se discută modelarea matematică a transportului printr-o membrană lichidă. Sînt prezentate exemple de aplicaţie tipice ale procedeului propus, diferite prin starea de agregare a fazelor cum şi prin domeniul de aplicare, ca: purificarea unor ape reziduale de acizi slabi (fenol, hidrogen sulfurat, acid cianhidric, acid acetic, mercaptani etc.), oxidarea catalitică a etilenei la acetaldehidă, oxidarea etilenei la acetat de vinil, oxidarea acetaldehidei la acid acetic, precum şi unele aplicaţii propuse — în domeniul tehnologiei medicale şi din domeniul biochimiei. În final sînt discutate perspectivele de viitor ale aplicării tehnicii membranei lichide.

HALWACHS, W. şi SCHÜGERL, K., Chem.-Ing.-Tech., 50, nr. 10, oct. 1978, p. 767—774.

**Importanța economică a tehnicii proceselor termice în chimie.** Se dă o privire de ansamblu asupra dezvoltării tehnicii proceselor termice în decurs a circa 450 de ani, insistîndu-se asupra epocii după 1945, cînd industria chimică s-a dezvoltat rapid pe plan mondial. Rezultatele aproape spectaculoase ale tehnicii proceselor termice din ultimii 25 de ani sînt o urmare a trecerii de la empirism la știință exactă. Începuturile acestei tehnici sînt legate în Germania de numele lui E. Kirschbaum. Institutele politehnice și firmele de construcție de aparate pentru tehnica proceselor termice din țările dezvoltate industrial dispun astăzi de un înalt nivel de cunoștințe. O însemnătate economică pentru acest domeniu reprezintă și mijloacele folosite auxiliar, ca de exemplu computerele de mare capacitate pentru calcularea și optimizarea proceselor, a unor etape din procedee și a diferitelor construcții. În articol se ilustrează importanța tehnicii proceselor termice prin diferite exemple, utilizînd și date de investiții și de consumuri de energii. Sînt discutate și sarcinile mari pentru viitor cerute acestei tehnici.
LIPPHARD, G., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 10, oct. 1978, p. 755—759.

**Generator automat de hidrogen din metanol: purificarea gazului și aspecte constructive.** S-a proiectat și asamblat un generator de hidrogen din metanol și apă, împreună cu sistemul de purificare a hidrogenului de oxizi de carbon. Producția de $H_2$ este destinată alimentării unei pile de combustie cu electrolit acid. Catalizatorii eficienți în reacția $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$ s-au arătat a fi catalizatorii activi în reacția de conversie a CO, mai precis catalizatorul BASF K 3—10. În condițiile de lucru, conversia metanolului este practic completă, peste 99%. În tabele sînt expuse datele privind experimentările și compoziția gazelor rezultate. Purificarea hidrogenului se realizează prin adsorbție pe site moleculare, la 130—150°C și 10 atm, după care gazul atinge compoziția (% vol): 99,4; $H_2 = 0,1$ $CO_2 = 0,5$ CO. Proiectarea generatorului, expusă cu numeroase date și dimensiuni ale diferitelor aparate, este însoțită de o schemă de flux, de fotografii și detalii constructive.
SALVI, G., ZANELLA, E. și PARODI, E., Riv. Combustibili, **32**, nr. 7—8, iul.-aug. 1978, p. 233—250.

**Proiectarea unui reactor „trickle-bed", cu cărbune activ pentru îndepărtarea $SO_2$-ului din gaze.** Procedeul „Sulfacid" îndepărtează $SO_2$-ul din fluxuri gazoase într-un reactor prin adsorbție pe cărbune activ stropit cu apă. Bioxidul de sulf adsorbit este în continuare oxidat la $SO_3$ cu formare de acid sulfuric diluat. Modelul aplicat pentru proiectarea reactorului este dedus pe baza unor ipoteze simplificatoare și constă în rezolvarea simultană a patru ecuații diferențiale omogene, care reprezintă bilanțul de masă pe componente ($SO_2$ și $O_2$) în faza lichidă și în faza gazoasă. Se dau valorile constantelor care intervin în procedeul industrial. În final se determină înălțimea stratului din reactor pentru atingerea unei anumite concentrații de $SO_2$ la ieșirea din reactor, în diferite condiții de lucru.
TREVISSOI, C. și BORSARI, A., Riv. Combustibili, **32**, nr. 6, iun. 1978, p. 199—207.

**Separări industriale cu ajutorul membranelor.** Din punct de vedere strict teoretic se poate afirma că majoritatea schimburilor și fracționărilor în faza omogenă și eterogenă cu ajutorul membranelor nu fac decît să reproducă ceea ce natura a optimizat la nivelul schimburilor prin pereții naturali selectivi, numiți membrane biologice. Dintre tehnicile cu membrane trei au ajuns în stadiul dezvoltării industriale: osmoza inversă și ultrafiltrarea, care utilizează presiunea ca agent motric, și electrodializa, care permite separarea dintr-un solvent speciile ionizate prin intermediul unui cîmp electric. Membranele utilizate pot fi schimbătoare de ioni, dar cele cu utilizările cele mai variate și care, în consecință, sînt descrise mai detaliat în articol, sînt cele de ultrafiltrare și de osmoză inversă. Dintre materialele folosite pentru fabricarea membranelor, în afară de acetatul de celuloză, se menționează poliamidele aromatice și polisulfona sulfonată, pentru osmoza inversă, poliamidele, copolimerii acrilonitrilului, polisulfona, pentru ultrafiltrare. O membrană se caracterizează prin: debitul de solvent pur, raportul de respingere, rezistențe la agenții chimici, la temperatură, la solvenți și la presiune, posibilitățile de decolmatare și de sterilizare și durata de viață. Aparatura de exploatare a membranelor se numește „modul". Se trec în revistă modulele de electrodializă și cele de ultrafiltrare și osmoză inversă (cu membrane tubulare sau plane). Se descrie o instalație de ultrafiltrare. Se dau exemple de aplicații industriale ale membranelor, și anume: în industriile alimentară, și farmaceutică (valorificarea lactoserului, tratamentul laptelui, concentrarea albușului de ou, concentrări și purificări farmaceutice și biochimice); în industriile mecanice (ultrafiltrarea pentru tratarea băilor de vopsire electroforetică și pentru tratarea emulsiilor uleioase; osmoza, pentru concentrarea acizilor diluați și pentru recuperarea metalelor); tratamentul apelor (desalinizare); tratamentul diverșilor efluenți. Se discută perspectivele de viitor.
JACQUEMET, J.-C., Sciences et Techniques nr. 52 iun. 1978, p. 13—18.

## COROZIUNE

**Despre corelația dintre cinetica de reducere și proprietățile de pasivare a oxigenului în soluții apoase.** S-a constatat că oxigenul poate avea un efect pasivant față de piesele de fier în soluții apoase numai dacă reducerea lui este completă, adică atunci cînd are loc prin captarea a patru electroni de fiecare moleculă de oxigen. Se pare că acest fenomen are loc în apa foarte pură, cu toate că pînă în prezent încă nu s-a reușit să se pună în evidență experimental stratul oxidic de pasivare format pe suprafețele de fier în acest mediu. Prin încercări de laborator se poate determina dacă oxigenul dizolvat într-un mediu apos obișnuit în practică poate fi valorificat drept pasivator al pieselor de fier. În acest scop trebuie să se caute o astfel de modificare a respectivei soluții apoase prin adausuri corespunzătoare, precum și eventual a suprafeței metalice, încît cinetica reducerii oxigenului să fie favorizată în măsura necesară.
REINHARD, G., Korrosion, **9**, nr. 6, 1978, p. 275—283.

**Lianți importanți pentru acoperirile de protecție contra coroziunii.** În cadrul materialului de acoperire, liantul trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să lege între ele celelalte componente (de exemplu pigmenți, umpluturi) ale stratului acoperitor; să asigure aderența stratului acoperitor de substrat; împreună cu celelalte componențe ale acoperirii, să contribuie la mărirea rezistenței mecanice și chimice a acesteia. În articol se dă un tabel de clasificare a lianților după modul de formare a peliculei (exclusiv prin procese fizice, prin procese fizice și chimic și exclusiv prin procese chimice). Se încearcă, de asemenea, o împărțire a principalilor lianți în produse naturale, produse naturale modificate (aceste două clase fiind subîmpărțite în lianți rășinoși și uleioși) și produse sintetice (rășini de policondensare, de poliadiție, de polimerizare, polimeri clorurați și derivați de cauciuc și alți lianți). Se tratează mai amănunțit rășinile alchidice, rășinile alchidice modificate, clorcauciucul, epoxizii și poliuretanii, la aceste clase de lianți indicîndu-se definiția generală, proprietățile chimice și fizice, modul de formare a peliculei și proprietățile de utilizare.
OETEREN, van, K. A., Seifen-Öle-Fette Wachse, **104**, nr. 18, 9 noiemb. 1978, p. 523—525.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Extracția argintului și mercurului cu ajutorul difeniltioureei și *o*-izopropil-N-etiltiocarbamatului.** S-a cercetat extracția mercurului din soluții de halogenuri și a argintului din soluții de halogenuri și azotați cu ajutorul difeniltioureei (DFTU) și a *o*-izopropil-N-etiltiocarbamatului (IPETC). Ambele substanțe s-au dovedit a fi agenți de extracție cu o mare eficiență pentru Ag și Hg, pe care le

extrag chiar şi în cazul unui mic exces al agentului de extracţie. În condiţii de lucru similare, DFTU acţionează ceva mai energic decît IPETC. Totuşi pentru extracţia unor cantităţi mai mari a metalelor arătate, folosirea IPETC este mai avantajoasă. Au fost stabilite condiţiile de lucru pentru ambii agenţi de extracţie.

ZOLOTOV, I. A. şi VANIFATOVA, N. G., J. Neorg. Him., 23, nr. 10 oct. 1978, p. 2788—2795.

**Sistemul $Na_2O-Fe_2O_3-V_2O_5$.** S-a cercetat compoziţia fazică a sistemului $Na_2O—Fe_2O_3—V_2O_5$ în domeniul inferior curbei solidus. S-a stabilit existenţa unor noi vanadaţi dubli de sodiu şi fier, de compoziţia $NaFeV_2O_7$ şi $NaFe_3V_4O_{15}$. A fost construită diagrama de echilibru a sistemului, cuprinzînd şi secţiunile cvasibinare, precum şi poziţiile cîmpurilor bi- şi trifazice. Sistemul cercetat prezintă interes practic pentru procesele tehnologice de obţinere a vanadiului din zguri.

SLOBODIN, B. V., BLINOVA, S. F. şi FATIEV, A. A., J. Neorg. Him., 23, nr. 10, oct. 1978, p. 2815—2818.

**Studiul reacţiilor în sistemul $ZrCl_4-POCl_3-O_2$.** S-a cercetat prin aceste metode fizico-chimice, desfăşurarea reacţiilor dintre tetraclorură de zirconiu şi oxiclorură de fosfor în atmosferă de oxigen, la temperaturi cuprinse între 800 şi 1100°C, la raporturi molare, $ZrCl_4 : POCl_3 : O_2 = 1 : (0{,}67—5{,}88) : (2{,}34—19{,}7)$. S-au stabilit următoarele condiţii optime de obţinere a $ZrP_2O_7$ : temperatura 1000°C, timpul de contact 5—10 s, excesul de oxigen 20—50%, raportul molar $ZrCl_4 : POCl_3 = 1 : 2$. În aceste condiţii are loc transformarea totală a clorurilor iniţiale în pirofosfat de zirconiu, iar concentraţia clorului în gazele reziduale este de 70—80%, ceea ce asigură realizarea unei scheme ciclice închise de prelucrare a materiilor prime.

VOROBIEV, N. I., PECIKOVSKI, V. V. şi TITOV, V. P., Izv. Acad. Nauc SSSR, Neorg. Materiali, 14, nr. 10, oct. 1978, p. 1912—1915.

**Construcţia unui nou generator spre a fi utilizat în studiile de adsorbţie a HF.** Se descrie un generator de HF, care se bazează pe presiunea de disociere a unei bifluoruri alcaline. S-a constatat că o sare de bifluorură de sodiu furnizează presiuni de HF de ordinul a 0,001—0,3 torr, la temperaturi cuprinse între 60 şi 135°C, în urma echilibrului $NaHF \rightleftarrows HF + NaF$. Generatorul de HF permite unui gaz purtător anhidru ($N_2$) să traverseze o cameră cu temperatură constantă umplută cu bifluorură cristalină şi furnizează concentraţii de HF de 5—1000 p.p.m., avînd viteze de curgere de pînă la 5 l/min, pe perioade de timp ajungînd pînă la un an. Concentraţiile de HF generat în modul acesta sînt stabile în limita de 1% după o perioadă de reîncălzire de 40 minute. Se descrie şi un sistem de control asociat, care permite operatorului să trimită alternativ un gaz purtător anhidru cu sau fără urme de HF spre o celulă exterioară sau un analizor.

KIMMERLE, F. M., ARCHAMBAULT, A. şi DUBE, G., Can. J. Chem., 56, nr. 15, 1 aug. 1978, p. 2034—2038.

## SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

**Obţinerea azoturii de aluminiu prin piroliza monoamoniacatului clorurii de aluminiu.** Piroliza monoamoniacatului clorurii de aluminiu, $AlCl_3 . NH_3$, constituie una dintre metodele cele mai avantajoase pentru obţinerea azoturii de aluminiu, AlN, sub formă de monocristale, pelicule epitaxiale, pelicule depuse pe suport de cuarţ, ceramică sau alte materiale. Studiul experimental al procesului a arătat că formarea stratului de AlN, la temperaturi cuprinse între 650 şi 1150°C are loc prin descompunerea directă a complexului. Creşterea stratului are loc prin intermediul următoarelor etape: formarea germenilor de cristalizare iniţiali, creşterea sferolitelor, formarea structurii propriu-zise.

GREKOV, F. F., DEMIDOV, D. M., ZÎKOV, A. M., şi SAVVIN, G. S., J. Pricl. Him., 51, nr. 10, oct. 1978, p. 2171—2175.

**Studiul peliculelor epitaxiale de carbură de siliciu aliate cu aluminiu.** S-a cercetat solubilitatea aluminiului în peliculele epitaxiale de carbură de siliciu, pe direcţiile (0001) şi $(000\bar{1})$, la temperaturi de 1900—2100°C. Peliculele epitaxiale de SiC (Al) s-au obţinut prin metoda „sandvici", în atmosferă de argon, elementul de aliere — aluminiul pur — introducîndu-se în şarja iniţială de SiC, care s-a volatilizat şi apoi s-a depus pe suport de SiC. S-a studiat mecanismul procesului de depunere a peliculelor în sistemul SiC—C—Al şi s-au determinat coeficienţii de distribuţie a Al în sistemul $SiC_{gaz} — SiC_{solid}$.

TAIROV, I. M. şi ŢVETKOV, V. F., Izv. Acad. Nauk-S.S.S.R., Neorg. Materiali, 14, nr. 10, oct. 1978, p. 1785—1789.

**Depunerea unor pelicule etero-epitaxiale de siliciu pe suport de safir prin sublimare în vid.** Au fost obţinute pelicule monocristaline de siliciu, de tip *p*, depuse pe suport de safir, ($\alpha$-$Al_2O_3$), în următoarele condiţii de lucru: încălzirea suportului cu viteză de 4°C/s; menţinerea suportului la, 1100—1300°C timp de 10—15 minute; răcirea suportului la 750—1000°C (temperatura la care se realizează condensarea Si); vidul în recipient — de ordinul $5 \cdot 10^{-6}$ torr. Drept sursă de Si s-a folosit Si pur, care s-a volatilizat în interiorul aceluiaşi recipient folosind încălzirea cu înaltă frecvenţă, cu jet de electroni sau prin rezistivitate electrică. S-au obţinut pelicule epitaxiale de Si, care aveau caracteristici electrice optime în cazul sublimării la temperaturi de 750—800°C.

SAKVARELIDZE, L. G., BAHIA, T. N., CIHEIDZE, M. I. şi MIRŢHULAVA, A. A., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R, Neorg. Materiali, 14, nr. 10, oct. 1978, p. 1782—1784.

## INDUSTRIE ANORGANICĂ

**Separarea pămînturilor rare prin extracţie lichid-lichid.** Una din cele mai dificile probleme de separare din chimia anorganică este cea a pămînturilor rare, iar o rezolvare a acesteia este extracţia lichid-lichid. În articol se dă mai întîi o trecere în revistă a principalelor proprietăţi fizice şi chimice ale pămînturilor rare, insistîndu-se în special asupra micşorării razei lor ionice odată cu creşterea numărului atomic (contracţia lantanidelor), precum şi a caracteristicilor industriei acestora. Se explică principiile de bază ale extracţiei lichid-lichid, noţiunea fundamentală fiind factorul de partajare, din care derivă factorul de separare şi coeficientul de extracţie; se dau scheme de extracţie şi se fac referiri bibliografice la tehnologiile corespunzătoare. Se precizează funcţiunile solventului considerat „inima" procedeului de extracţie, şi anume: agent de extracţie, diluant, modificator, rol hidrodinamic, cinetic, solubilizant şi termodinamic. Agenţii de extracţie sînt grupaţi în extractanţi acizi sau schimbători cationici, extractanţi bazici sau schimbători anionici şi extractanţi neutri sau solvataţi. Se discută selectivitatea agenţilor de extracţie şi criteriile tehnice şi economice de alegere a sistemului de extracţie, cum sînt: selectivitatea, coeficientul de repartiţie, capacitatea solventului, aspectele cinetice, stabilitatea chimică a solventului, preţul şi disponibilitatea sa comercială, cheltuielile de investiţii şi de exploatare a instalaţiei. În încheiere se arată evoluţia şi principalele realizări ale uzinei de la Vaugouin-la-Rochelle, unde se practică separarea pămînturilor rare.

HELGORSKY, M. şi LEVEQUE, M., Sciences et Techniques, nr. 52, iun. 1978, p. 19—27.

**Separarea izotopică a uraniului prin centrifugare gazoasă: perspective şi realităţi.** Separarea izotopilor uraniului se poate face prin diferite procedee, dintre care cel mai vechi şi mai bine verificat la scară industrială este difuziunea gazoasă. Centrifugarea gazoasă, al cărei principiu este cunoscut de o jumătate de secol, nu s-a putut impune ca procedeu industrial în timpul celui de al doilea război mondial din lipsa unor materiale capabile să reziste la viteze mari şi a unor fundaţii corespunzătoare. În ultimii ani însă, apariţia oţelurilor de înaltă rezistenţă şi a fibrelor

cu modulul ridicat a schimbat complet condiţiile tehnologice ale problemei. Totuşi, investiţia specifică a rămas aproape de două ori mai mare decît pentru instalaţiile corespunzătoare de difuziune gazoasă, cu toate că, centrifugarea în cascadă moderne consumă de 10—15 ori mai puţină energie decît o cascadă echivalentă de difuziune gazoasă. În articol se analizează modul cum se situează ultracentrifugarea din punct de vedere industrial faţă de difuziunea gazoasă: pe de o parte, iar faţă de altă parte, cum se compară cu procedeele mai moderne cum sînt noile metode de tratare chimică sau de îmbogăţire cu laser.

ROUVILLOIS, G. şi MEZIN, M., Sciences et Techniques nr. 52, iun. 1978, p. 8—12.

## ÎNGRĂŞĂMINTE

**Utilizarea ureei în procesul de atac cu acid azotic a concentratelor de apatită.** Procesul de descompunere a apatitei cu acid azotic este însoţit de formarea şi degajarea oxizilor de azot. S-a stabilit că prin adăugarea în decursul descompunerii a ureei, în cantitate de 4 kg la 1 tonă apatită, degajarea oxizilor de azot în fază gazoasă se reduce de 50—75 ori. Adăugarea de uree prezintă însă un important dezavantaj tehnologic, deoarece înrăutăţeşte considerabil decantarea fazei solide din pulpa azotică.

GOLDINOV, A. L., ABRAMOV, O. B. şi SIŞCONOV, A. P., J. Pricl. Him., 51, nr. 10, oct. 1978, p. 2161—2164.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Sintezele unor derivaţi ai 2-aminotiazolului.** În vederea încercării efectului unor derivaţi ai 2-aminotiazolului asupra concentraţiei zahărului din sînge, s-au sintetizat 14 asemenea derivaţi 4-(fenil substituiţi)-2-aminotiazoli, prin metoda lui Dodson şi King şi prin sinteza Hantzsch a tiazolului. Unii dintre aceştia au fost transformaţi în continuare în derivaţii lor sulfonaţi, prin tratare cu *p*-acetamidobenzen—clorură de sulfonil şi hidroliză. Pentru fiecare compus sintetizat se precizează punctul de topire, randamentul cu care s-a preparat, formula moleculară, conţinuturile în C şi H, calculate şi determinate. Se descrie modul de lucru în sintezele realizate. Pentru nouă dintre derivaţii sintetizaţi se efectuează un test al activităţii hipo/hiperglicemice; şase dintre ei sînt inactivi, iar trei determină hiperglicemie.

CHOUDHARI, S. R., GOSWAMI, D. D. şi THAKAR, K. A., J. Indian Chem. Soc., 55, nr. 4, apr. 1978, p. 401—404.

**Studiul reacţiei de formare a anionilor nitroalchenelor.** În decursul ultimelor decenii a crescut interesul pentru producerea nitroolefinelor şi pentru utilizarea acestor compuşi în sinteza organică. În reacţiile nitroolefinelor în mediu alcalin, produsul intermediar îl constituie anionii corespunzători. Legat de aceasta, s-a cercetat viteza de formare a anionilor de nitroalchene în funcţie de structura compuşilor folosiţi în reacţie, de natura soluţiei şi de temperatura de lucru. S-a stabilit că anionii nitroalchenelor cu molecule simple se formează cu mult mai repede decît anionii nitroalchenelor cu molecule ramificate. Creşterea temperaturii măreşte viteza de formare a anionilor, dar, în acelaşi timp, măreşte şi viteza reacţiilor secundare. S-au stabilit condiţiile optime de lucru.

KOCHANY, J., Przem. Chem., 57, nr. 10, oct. 1978, p. 518—520.

**Reacţia pentaclorurii de fosfor cu derivaţii acizilor α — alcoxietilfosfonici.** Se prezintă rezultatele obţinute în urma cercetării reacţiilor dintre $P_2Cl_5$ cu esterii, esterocloranhidride şi esteroanhidridele acizilor α-alcoxietilfosfonici. S-a stabilit că prin reacţia compuşilor arătaţi cu $P_2Cl_5$ se realizează ruperea legăturii P—C, obţinîndu-se în final, dicloranhidridele acizilor alchilfosforici, β-alcoxizi şi α-clor-β-alcoxivinil fosfonici.

Se dau metodele de lucru şi principalele caracteristici ale compuşilor sinterizaţi.

GAZIZOV. M. B., SALAHUTDINOV, R. A., ZIKOVA, T. V. şi SULTANOVA, D. B., J. Obşcei Him., 48, nr. 9, sept. 1978, p. 1984—1988.

**Reacţiile metal-acetilacetonaţilor cu acizi.** Cu ajutorul spectrelor RMN, au fost studiate reacţiile unor metal-acetilacetonaţi cu acidul trifluoracetic. Reacţia iniţială implică protonarea atomului de carbon al ligandului. În cazul compusului cu aluminiu, în solvenţii care permit coordinarea, are loc o reacţie ulterioară ducînd la complecşi cationici. S-au utilizat aceste rezultate pentru a reinterpreta cinetica de schimb a ligandului în acest compus. Se prezintă argumente care, contrar sugestiilor anterioare, arată că etapa determinantă corespunde ruperii primelor legături metal-oxigen, pentru a forma un produs intermediar avînd un ligand în suspensie. O consecinţă a acestei concluzii implică faptul că transpoziţiile intramoleculare ale β-dicetonaţilor de Al(III) trebuie să fie precedate mai curînd de torsionări decît de un mecanism de rupere a legăturilor.

NIXON, A. J. C. şi EATON, D. R., Can. J. Chem., 56, nr. 14, iul. 15 1978, p. 1928—1932.

**O nouă metodă de sulfurare a compuşilor fosforilici.** A fost pusă la punct o nouă metodă de sulfurare a grupei P = O, bazată pe încălzirea la temperaturi de 120—200°C a compuşilor fosforilici cu sulf şi fosfor roşu. Reacţia se poate conduce fără formarea intermediară a sulfurilor de fosfor. Se dau metodele de lucru pentru sinteza următorilor compuşi: sulfura de metildiclorfosfină, sulfura de clormetildiclorfosfină, sulfura de bis (clormetil) clorfosfină şi trifeniltiofosfat. Se dau caracteristicile compuşilor sintetizaţi.

HAIRULLIN, V. K., VASEANINA, M. A. şi MAHMUTOVA, S. F., J. Obşcei Him., 48, nr. 9, sept. 1978, p. 1993—1994.

**Anionul borabenzen şi complecşii lui cu metale tranziţionale.** Anionul borabenzen, $[\langle\rangle\!\!=\!\!\rangle B{-}R]^-$, este un sistem care poate fi cel mai bine descris ca un sistem de electroni π delocalizaţi, perturbat de diferenţa dintre electronegativităţile orbitalilor carbonului şi borului. Orbitalii moleculari ce rezultă au o distribuţie asimetrică a densităţii electronilor π, cu o parte din ciclu formată din atomi de carbon mai bogată în electroni faţă de centrul. Anionul este un bun donor şi acceptor de electroni şi formează mulţi complecşi π cu metale tranziţionale. Sînt descrise reacţiile de formare a unor complecşi cu Co, Mn, Re, Fe, Ni şi săruri ale anionului cu metale alcaline.

ALLEN, C. W. şi PALMER, D. E., J. Chem. Educ., 55, nr. 8, aug. 1978, p. 497—500.

**Studii în domeniul polimerizărilor în stare solidă, 34. Polimerizarea *n*-hexadecilacrilamidei şi a *n*-hexadecilmetacrilamidei în prezenţa analogilor lor saturaţi.** S-a stabilit că polimerizarea în stare solidă a *n*-hexadecilacrilamidei şi a *n*-hexadecilmetacrilamidei are un caracter cinetic accelerator. Ele formează sisteme izomorfe cu analogii lor saturaţi (*n*-hexadecilpropionamidă respectiv *n*-hexadecilizobutiramidă), fapt dovedit de diagramele lor de fază şi de analizele lor structurale. După cum arată studiile difractometrice cu raze X, polimerul *n*-hexadecilacrilamidei rămîne în matricea monomerului, iar sistemul suferă o tranziţie de fază chiar la conversii mici. Structura acestei faze noi se păstrează în cursul polimerizării, în pofida faptului că structura polimerului este diferită. Acest caz constituie o nouă dovadă a izomorfismului forţat. La polimerizarea, *n*-hexadecilmetacrilamidei, produsul polimer provoacă o tranziţie fazică la grade de conversie mici. Polimerul devine izomorf cu monomerul, dizolvînd monomerul nereacţionat în propria lui fază hexagonală. În acest sistem cu împachetare necompactă are loc apoi polimerizarea.

CSER, F., NYITRAI, K., DÉVÉNYI, V. şi HARDY, Gy., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 96, nr. 3, 1978, p. 235—243.

**Polimeri de coordinaţie cu conţinut de metal. V. Studiul reacţiei monoesterilor acizilor dicarboxilici cu ionii de Zn.** Autorii au studiat reacţiile dintre liganzii de acid succinic, precum şi de ester monoetilic al acidului

succinic, respectiv de acid succinic-etilenglicol cu ionii de $Zn^{2+}$, prin metoda *p*H-metrică, într-un sistem de apă — dioxan 1 : 1 (volumare). Au determinat constanta de stabilitate a speciilor complexe prezente în respectivele sisteme de echilibru. Ei au obținut unele din aceste specii și în $CCl_4$, demonstrînd structura lor ipotetică și prin spectrofotometrie în i.r. Scopul acestor studii a fost determinarea mecanismului reacției care are loc în rășinile poliesterice sub acțiunea ZnO, respectiv a MgO, și elucidarea detaliilor proceselor de formare de complecși implicate. Pe baza datelor experimentale autorii au tras concluzii și cu privire la acest din urmă sistem.

SZILÁGYI, Á. și VANCSÓ-SZMERCSÁNYI, I., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 6, iun. 1978, p. 241—247.

## LACURI ȘI VOPSELE

**Comportarea vîscoelastică a unor vopsele pe bază de rășini epoxidice. O contribuție la metodica evaluării.** Comportarea vîscoelastică a vopselelor în domeniul liniar poate fi studiată cu ajutorul „experimentului crep" sau cu cel al relaxării. Principiul primului experiment este deformarea dependentă de timp la o tensiune de întindere constantă, pe cînd la experimentul de relaxare, deformarea este constantă iar tensiunea de întindere este dependentă de timp. Ambele experimente pot fi efectuate pe cale dinamică sau pe cale statistică. Autorii au aplicat experimentul crep la studiul comportării vîscoelastice a unor sisteme de vopsele epoxidice întărite cu amine și pigmentate. Sînt descrise principiile teoretice și partea experimentală. La varierea pigmenților au fost constatate diferențe neașteptate de valori, ale căror cauze sînt presupuse.

MACH, M. și KOLÁR, O., Farbe Lack, **84**, nr. 11 noiembr. 1978, p. 853—857.

**Moară specială cu perle pentru vopsele în formă de pulberi folosite pentru acoperiri.** Este descrisă o moară cu microbile (perle) adecvată pentru măcinarea continuă a unor substanțe solide. Prin această moară se trece un gaz inert sau aer, care străbate întreaga umplutură a morii. Prin construcția ei, moara cu microbile descrisă poate fi folosită în domeniul unor factori variabili, și anume: înălțimea umpluturii, viteza gazului care străbate moara și viteza de dozare. Din analiza rezultatelor teoretice și experimentale rezultă că criteriul principal, care influențează calitatea produsului ce părăsește moara, este viteza de curgere a gazului; înălțimea umpluturii de perle cît și viteza materialului de alimentare nu au influență asupra granulometriei produsului măcinat.

KAŠKA, J. și MATĚJIČEK, A., Farbe Lack, **84**, nr. 10, oct. 1978, p. 766—770.

**Fabricarea fenolului din acid benzoic.** Este cunoscut procedeul Dow Chemical Co. de fabricare a fenolului din toluen, în două etape de reacție, a doua fiind oxidarea acidului benzoic în fază lichidă. Grupul de Inginerie Chimică de la Lummus a elaborat un nou procedeu de oxidare a acidului benzoic la fenol, în fază de vapori, pe un catalizator nou, pe bază de Cu. Acest nou procedeu operează cu viteze volumare mari (15000 $h^{-1}$ la temperatură și presiunea standard), cu o conversie de 50% la o trecere și cu selectivități de 90%. Ca și în procedeul în fază lichidă, se obțin benzen și defenileter ca produse secundare. În acest nou procedeu se obține 1 kg de fenol/h . 1 reactor, de circa 10 ori mai mult decît în procedeul în fază lichidă. Nu apar gudroane și nici reziduu nevolatil. Se prezintă o schemă a fluxurilor și o comparație economică din care apare că acest nou procedeu este superior procedeului Dow și, comparativ, cu obținerea fenolului din cumen. Procedeul este în curs de finisare (optimizare) pentru stabilirea bazei de proiectare a instalațiilor industriale.

GELBEIN, A. P. și NISLICK, A. S., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 125—128.

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Progrese în fabricarea oxidului de propilenă.** Pe baza studiului comparativ amplu privind fabricarea industrială a oxidului de propenă prin procedee bazate pe oxidarea propenei, autorii prezintă o estimare critică a procedeelor aplicate în prezent pe scară mondială.
Se prezintă de asemenea mecanismul de formare a oxidului de propenă și a subproduselor aferente.
Se descrie un nou procedeu de oxidare a propenei în fază lichidă și se apreciază că acesta este de perspectivă pentru dezvoltarea în viitor a producției oxidului de propenă.

HANTHAL, H. G., STOSS, W., VOIGT, D., MISTRIK, E. J., KOSTAL, J. și RENDKO, T., Chem. Prům., **28**, nr. 9, sept. 1978, p. 456—461.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea colorimetrică a fenitrotionului și a metilparationului, folosind hidroxiaminoliza.** Prin tratarea fenitrotionului sau a metilparationului cu o soluție alcalină, se pun în libertate *p*-nitro-*m*-crezol și, respectiv, *p*-nitrofenol, dar viteza procesului este mică. Aceasta poate fi însă mărită de cîteva ori prin înlocuirea soluției alcaline cu un amestec de 0,5 *n* soluție de NaOH cu 0,67 m soluție de hidroxilamină. În aceste condiții, reacția este aproape instantanee, la temperatura camerei, cînd sistemul conține și 33% etanol. Pe baza acestei evidențe, s-a perfecționat determinarea spectrofotometrică a fenitrotionului și a metilparationului, prin dozarea *p*-nitro-*m*-crezolului și a *p*-nitrofenolului puși în libertate. Metoda este simplă și evită etapele chimice dificile implicate în metodele curente pentru aceste determinări. Sensibilitatea este de aproximativ 0,1 μmol. Metoda poate fi aplicată pentru determinarea celor două insecticide în preparate tehnice, amestecuri etc.

RAMAKRISHNA, N. și RAMACHANDRAN, B. V., J. Indian Chem. Soc., **55**, nr. 2, febr. 1978, p. 185—187.

**Separări cromatografice pe hîrtie schimbătoare de anioni.** S-a efectuat un studiu comparativ privind comportarea anionilor fosfat, vanadat, cromat, molibdat și wolframat pe hîrtii schimbătoare de anioni și pe hîrtia de filtru Whatman nr. 4, întrebuințînd același sistem de solvent. Selectivitatea separării crește rapid în cazul hîrtiilor schimbătoare de anioni pentru care separarea este netă și petele sînt distincte, în contrast cu hîrtia de filtru Whatman nr. 1, pentru care benzile sînt largi și difuze. În calitate de solvent de developare s-au întrebuințat amestecuri binare dintre alcooli metilic, etilic, *n*-butilic și *i*-amilic cu unul dintre solvenții: acetonă, HCl sau acid acetic, de diferite concentrații. Anionii fosfat, vanadat, cromat, molibdat și wolframat sînt separați unii de alții atunci cînd sînt prezenți în amestecuri binare sau complexe. Metoda s-a aplicat în analiza unui oțel aliat.

GHATUARY, R. K. și SEN, A. K., J. Indian Chem. Soc., **55**, nr. 4,apr. 1978, p. 337—341.

**Clasificarea particulelor fine de silicagel și pregătirea coloanelor pentru cromatografia lichidă de mare selectivitate.** Progresele remarcabile realizate în ultimii ani în domeniul creșterii sensibilității și preciziei metodelor de cromatografie cu lichide, pe coloane, sînt legate de necesitatea obținerii unor fracții înguste și extrem de fine de silicagel, cu diametrul particulelor mai mic de 10 microni. A fost pusă la punct o metodă de clasificare a silicagelului, bazată pe flotația particulelor, care permite obținerea concomitentă a mai multor fracții fine, dintre care ultima — cu diametrul particulelor de 3—5 microni. Folosind fracțiile rezultate, s-a efectuat analiza cromatografică a derivaților benzofenonici și a anhidrelor acizilor dicarbonici.

ASKEROV, D. B., TARASOV, V. F. și TIȘCENKO, A. I., J. Analit. Him., 33, nr. 9, sept. 1978, p. 1691—1694.

**Analiza spectrală a carburii de bor în vederea determinării impurităților.** Au fost elaborate două variante ale metodologiei de determinare spectrală

directă a unui număr de 65 elemente — impurităţi conţinute în carbura de bor pulbere şi compactă. Limita inferioară a conţinuturilor ce se pot determina reprezintă $3.10^{-5}$—$5.10^{-2}$% greut. Eroarea relativă standard a rezultatelor analizelor, pentru concentraţii care depăşesc de 3—5 ori limita inferioară a conţinuturilor determinate, reprezintă 0,07—0,25. S-a cercetat influenţa parametrilor arcului electric şi a formei electrozilor, a suportului ($Li_2CO_3$, NaF, AgCl), a diluării mostrelor cu pulbere de grafit, asupra intensităţii liniilor spectrale ale elementelor determinate. S-au stabilit condiţiile pentru analiza probelor de carbură de bor, comparativ cu probele-etalon.

DEGTEAREVA, O. F., SINIŢINA, L. G. şi PERMEAKOVA, T. A., J. Analit. Him., 33, nr. 9, sept. 1978, p. 1756—1762.

## APE REZIDUALE. POLUARE

**Variaţia dozei optime de coagulant în funcţie de condiţiile de purificare a apelor naturale.** În procesul de epurare a apelor naturale de diferite impurităţi, aflate în stare de dispersie, cu ajutorul unor coagulanţi care hidrolizează, cantitatea optimă de coagulant şi intervalele de adăugare ale dozelor de coagulant necesare pentru a asigura un efect stabil al procesului de epurare, depind în primul rînd de modul de efectuare a procesului (volumar sau de contact) şi de gradul de dispersie a particulelor de impurităţi.

În explicarea fenomenelor care au loc în decursul coagulării trebuie să fie luate în consideraţie condiţiile cinetice ale procesului, precum şi influenţa componentului structural al presiunii de scindare a agregatelor coagulate asupra stabilităţii acestora.

BABENKOV, E. D.,, J. Pricl. Him., 51, nr. 10, oct. 1978, p. 2194—2197

**Cercetări privind purificarea apelor reziduale din producţia formaldehidei şi a ftalaţilor.** S-au efectuat cercetări pentru purificarea reziduurilor industriale cu conţinut de alcool metilic şi formaldehidă, precum şi a apelor reziduale din producţia ftalaţilor, folosind mîluri bioactive. Parametrii procesului de purificare s-au cercetat în instalaţii model, care erau alimentate în mod continuu cu ape reziduale. S-a stabilit că gradul de purificare a reziduurilor de tipul studiat este de 50—80%, variind în funcţie de durata de aerare şi de gradul de încărcare al mîlului activ.

SAWINIAK, W. şi SIKORA, J., Przem. Chem., 57, nr. 10, oct. 1978, p. 527—529.

**Utilizarea schimbului ionic pentru îndepărtarea ionilor fosfat din ape reziduale.** S-a cercetat procesul de epurare cu schimbători de ioni a apelor reziduale care conţineau acid fosforic, fosfaţi de calciu, sodiu şi potasiu. S-au folosit schimbătorii de ioni anionici Wofatit AD-41, Lewatit MP-62 şi Amberlit IRA-943. Rezultatele optime au fost obţinute cu anionitul bazic mediu Wofatit AD-41, pentru care capacitatea de schimb a fost de 3 mval/g. Reacţia de schimb ionic este de ordinul unu, iar starea de echilibru se atinge după un interval de cîteva minute. Experimentările efectuate demonstrează posibilitatea utilizării schimbului ionic pentru epurarea apelor reziduale cu conţinut de fosfaţi.

CZARNY, Z., OSZEZUDŁOWSKI, J., WROBEL, K. şi JAGIELSKA, W., Przem. Chem., 57, nr. 10, oct. 1978, p. 530—532.

## DIVERSE

**Măsurarea aerosolilor cu un aparat cu raze beta.** Prafurile respirabile constituie unul din poluanţii atmosferici cei mai periculoşi. Aerosolii sînt cu atît mai dăunători, cu cît sînt mai fini. Aşa se explică eforturile depuse pentru controlul lor. Dintre numeroasele metode cercetate în acest scop, numai trei sînt utilizate în mod curent: determinarea gravimetrică, procedeele optice şi aparatul de măsură cu raze beta. După expunerea principială a primelor două metode şi scoaterea în evidenţă a dezavantajelor lor, articolul prezintă principiul aparatului de măsură cu raze beta şi influenţa parametrilor asupra determinărilor. Aparatul se compune dintr-o sursă radioactivă emiţătoare de raze beta moi şi dintr-un detector de radiaţii dispus pe o parte şi pe alta a probei de măsurat, în general un filtru pe care s-a colectat praful. Parametrii care influenţează asupra coeficientului de absorbţie a razelor beta sînt: numărul atomic al elementelor constituente ale prafului, placa de măsură a depunerii, temperatura şi umiditatea, omogenitatea depunerii şi granulometria. Metoda cu raze beta tinde să înlocuiască treptat vechile metode reflectometrice pentru controlul prafurilor în suspensie. Trei categorii de instrumente utilizînd acest principiu se fabrică în serie, fiind destinate respectiv reţelei de supraveghere a aglomeraţiilor industriale şi a complexelor industriale, controlului continuu al emisiunilor de praf de către coşuri şi determinării aerosolilor la locurile de muncă unde rezultă prafuri nocive. Articolul nu tratează condiţiile de prelevare a probelor de praf, care reprezintă una din dificultăţile majore ale acestui tip de măsurători.

D'AUZAC, G. şi DUBILLOT, J., Revue technique Thomson-CSF, 10, nr. 3, sept. 1978, p. 607—6220.

**Chimia proceselor din motoarele cu ardere internă „Automotive Chemistry".** Se prezintă succint programa analitică a unui curs pentru explicarea şi înţelegerea problemelor de chimie implicate în funcţionarea motoarelor cu ardere internă, predat la Western Washington University. Cursul este destinat studenţilor care se pregătesc în domeniul proiectării motoarelor (Se recomandă ca aceştia să fi urmat cel puţin un curs de chimie generală). Capitolele cursului sînt: introducere în chimia organică (1,5 ore), benzina şi alţi carburanţi (6), gazele de eşapare (7, 5), lubrifianţi (4, 5), electrochimie (1, 5), acumulatori (1, 5), coroziune (1, 5). Cele mai importante capitole sînt: combustibili şi gaze de eşapare, al căror conţinut este prezentat pe subcapitole. Cursul este însoţit de şase lucrări de laborator: analize de benzine şi lubrifianţi, poluarea aerului, electrochimie, acumulatoare şi coroziune.

KRIZ, Jr., G., S., J. Chem. Educ., 55, nr. 8, aug. 1978, p. 519—520.

**Fosfaţi ca agenţi de curăţire în pastele dentare — controlul şi utilizările lor.** Se prezintă principalii fosfaţi folosiţi drept agenţi de curăţire în pastele dentare, sub aspectul caracteristicilor esenţiale pentru utilizarea lor. În afară de posibilităţile de identificare, se discută metodele pentru determinarea granulometriei, a abrazivităţii, a consistenţei, a stabilităţii şi a compatibilităţii cu fluorul. Se aduc dovezi pentru efectul de profilaxie a cariilor dentare exercitat de fosfaţii din pastele de dinţi şi se recomandă reţete pentru pastele dentare.

DANY, F.-J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 104, nr. 11, 6 iul. 1978, p. 305—310.

**Folosirea clorurii de sodiu ca material de umplutură comprimabilă direct. 3. Raportul medicament/material de umplutură.** Problema proprietăţii de slabă comprimare a unor medicamente a fost rezolvată prin adăugarea unui material de umplutură care se poate comprima direct. Un asemenea material trebuie să posede o capacitate mare, prin aceasta înţelegîndu-se cantitatea de ingredient activ care poate trece direct în tehnica comprimării. În acest sens, de importanţă este raportul medicament/material de umplutură, raport care trebuie să fie cît mai mic. Clorura de sodiu s-a dovedit un foarte bun material de umplutură la comprimarea aspirinei, aminofenazonei, aminofilinei, sulfadiazinei şi bisulfatului de chinină. La studiul raportului optim medicament/material de umplutură, s-a constatat că clorura de sodiu prezintă bune proprietăţi, deşi raportul menţionat variază mult; de exemplu 80 : 20, în cazul aspirinei, şi 20: 80, în cazul bisulfatului de chinină. Tabletele preparate manifestă numai mici variaţii în greutate, o distribuţie uniformă a ingredientului activ, numai o slabă descompunere, se sfărîmă numai în mică măsură, etc. Ca urmare, se conclude

că clorura de sodiu merită să fie luată în seamă ca material de umplutură direct comprimabil, chiar şi pentru alte medicamente decît cele studiate de autori.

HAMMOUDA, Y., ESHRA, A. G. şi EL-BANNA, H. M., Phar. Ind., **40**, nr. 9, sept. 1978, p. 987—992.

**Probleme cu privire la obţinerea, prelucrarea şi depozitarea unor înglobări în topituri de polietilenglicol.** Solubilizarea medicamentelor este un aspect important în industria farmaceutică. Există diverse metode pentru mărirea solubilităţii. De multe ori, pentru acest scop s-a recurs la polietilenglicol, datorită proprietăţilor lui hidrotrope, tendinţei de a forma complecşi, a punctului de topire relativ scăzut şi a proprietăţilor de vîscozitate favorabile ale topiturilor în stare lichidă şi în stare solidă. Cercetarea autorilor se ocupă cu cîteva probleme referitoare la obţinerea, prelucrarea şi depozitarea unor înglobări de acid salicilic de polietilenglicol 6 000. Încercările au fost efectuate cu acid salicilic amorf cît şi cu cel cristalin. S-a constatat că în primul caz are loc o sensibilă mărire a solubilităţii a medicamentului, dar la prelucrare mecanică poate avea loc trecerea lui într-o stare metastabilă. Înglobări în topitură solidificate rămîn stabile pînă la un an, în cazul acidului salicilic amorf, dar nu în cazul acidului salicilic cristalin. De acest fapt trebuie să se ţină seamă la stocarea sistemelor formate prin înglobarea acidului salicilic în topituri de polietilenglicol.

FRÖMMING, K.-H., SIMONS, B., HAASE, J. şi HOSEMANN, R., Pharm. Ind., **40**, nr. 9, sept. 1978, p. 967—970.

**Explozii de abur prin contactul dintre apă şi topituri fierbinţi.** Dacă vin în contact un lichid fierbinte (în cazul de faţă o topitură de sticlă sau de metal) şi un lichid mai rece (în cazul de faţă apă), al cărui punct de fierbere este scăzut în comparaţie cu cel al lichidului fierbinte, atunci se poate produce o explozie de abur. Cauza exploziei de abur este o schimbare spontană a fazelor la lichidul mai rece. Pentru apariţia unei explozii de abur este necesară formarea unei cantităţi suficiente de abur. Transferul mare de căldură pentru aceasta devine posibil prin mărirea suprafeţelor de contact, ceea ce este legată de o prealabilă fragmentare a materialului fierbinte. Există două tipuri de procese de fragmentare: fragmentarea în faza solidă şi fragmentarea în fază lichidă. Probabilitatea apariţiei unei explozii de abur depinde de tipul topiturii folosite, de temperaturile celor două lichide, de masele intrate în interacţiune, de forma vasului de reacţie şi de declanşarea exterioară.

FRÖHLICH, G., Chem.-Ing.-Tech., nr. 11, noiembr. 1978, p. 861—866

**Încetinirea producţiei de ţiţei din cauza excedentului existent.** Se compară producţia de petrol brut, obţinută în anul 1978 (ianuarie-iunie) cu cea realizată în anul 1977, în aceeaşi perioadă. Producţia mondială pe primele şase luni ale anului 1978 a fost de 1 475 296 000 tone, cu 1,3% mai mică decît producţia din primele şase luni ale anului 1977. Scăderi importante ale producţiei de petrol s-au constatat în ţările membre ale OTEP (Organizaţia Ţărilor Exportatoare de Petrol). În ansamblu, producţia de petrol a OTEP a scăzut cu 8,9% în perioada amintită. Arabia Saudită, cel mai important producător de petrol, şi-a redus producţia cu 17,5%; cea mai spectaculoasă scădere a producţiei de petrol a avut loc în Nigeria (26,2%).

Ţările socialiste europene, în acelaşi interval de timp, şi-au mărit producţia de petrol, în medie, cu 4,2% iar în R. P. Chineză, producţia de petrol a crescut cu 11%. Creşteri însemnate ale producţiei de petrol se constată în S.U.A. (7,9%), Mexic (11,6%), Anglia (38,3%), Norvegia (36,8%).

LUMSDEN, A., Petrol. Econom., **45**, nr. 8—9, aug.-sept. 1978, p. 235—255.

**Conversia energiei solare folosind complecşi de coordinaţie ai metalelor din grupa platinei.** Unul dintre procesele de conversie a energiei solare este fotoliza apei prin formare de $H_2$ şi $O_2$, în care complecşii de coordinaţie ai Ru şi Rh s-au dovedit fotocatalizatori eficienţi. Dintre aceştia, se prezintă cationul tris(2,2-bipiridil)Ru(II) şi complecşi ai Ru conţinînd liganzi bipiridilici cu substituenţi cu catene mari. Se descrie o celulă fotogalvanică care are ca electrolit un complex al Ru. Hidrogenul poate fi generat din soluţii acide printr-un proces fotochimic (1977), la care participă un complex al Rh care conţine patru liganzi de 1,3-diizocianopropan şi are o structură tip „moară de vînt" („windmill-like structure"). Se apreciază faptul că în acest domeniu stadiul de cunoaştere este încă incipient, necesitînd un volum considerabil de muncă de cercetare şi dezvoltare înainte pentru a realiza sisteme practice de conversie a energiei solare.

WATKINS, D. M., Platinum Metals Rev., **22**, nr. 4, oct. 1978, p. 118—125.

**Şampoane — o trecere în revistă.** Dat fiind că aprecierea unui preparat spumant se face după modul cum spumează, reţetele pentru un şampon sau o spumă de baie se întocmesc în aşa mod, încît să asigure o spumare rapidă şi o cantitate mare de spumă stabilă. Puterea de spălare, care constituie valoarea efectivă a unui şampon sau a unei spume de baie, nu este perceptibilă direct de către consumator. Cercetările făcute cu privire la relaţia dintre constituţie şi proprietăţi au arătat că, alchil-, respectiv alchil-aril-sulfonaţii stau pe primul loc în ce priveşte spumarea rapidă şi puterea de spumare. Alchilsulfaţii şi alchil-etersulfaţii formează, în schimb, o spumă mult mai fină şi mai stabilă. De aceea, un şampon sau o spumă de baie se compune de preferinţă din mai mulţi agenţi spumogeni. Combinările se fac în funcţie de proprietăţile urmărite şi anume, volum mare al spumei, spumă stabilă, din bule fine, spumare rapidă, compatibilitate cu pielea, efect antistatic etc.

ROEHL, E. L., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **104**, nr. 15, 21 sept. 1978, p. 424—427.

**INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE**

OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

**REVISTA DE CHIMIE**

Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 12—202, Bucureşti, Sectorul VII

Editor şi administrator: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148, cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R., filiala sectorului 1; abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din ţară; preţul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10634/1978.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

# PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole fie, sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne =2000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și clară; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita considerațiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu și concis, în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară și univocă; să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice (de exemplu: peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citată în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

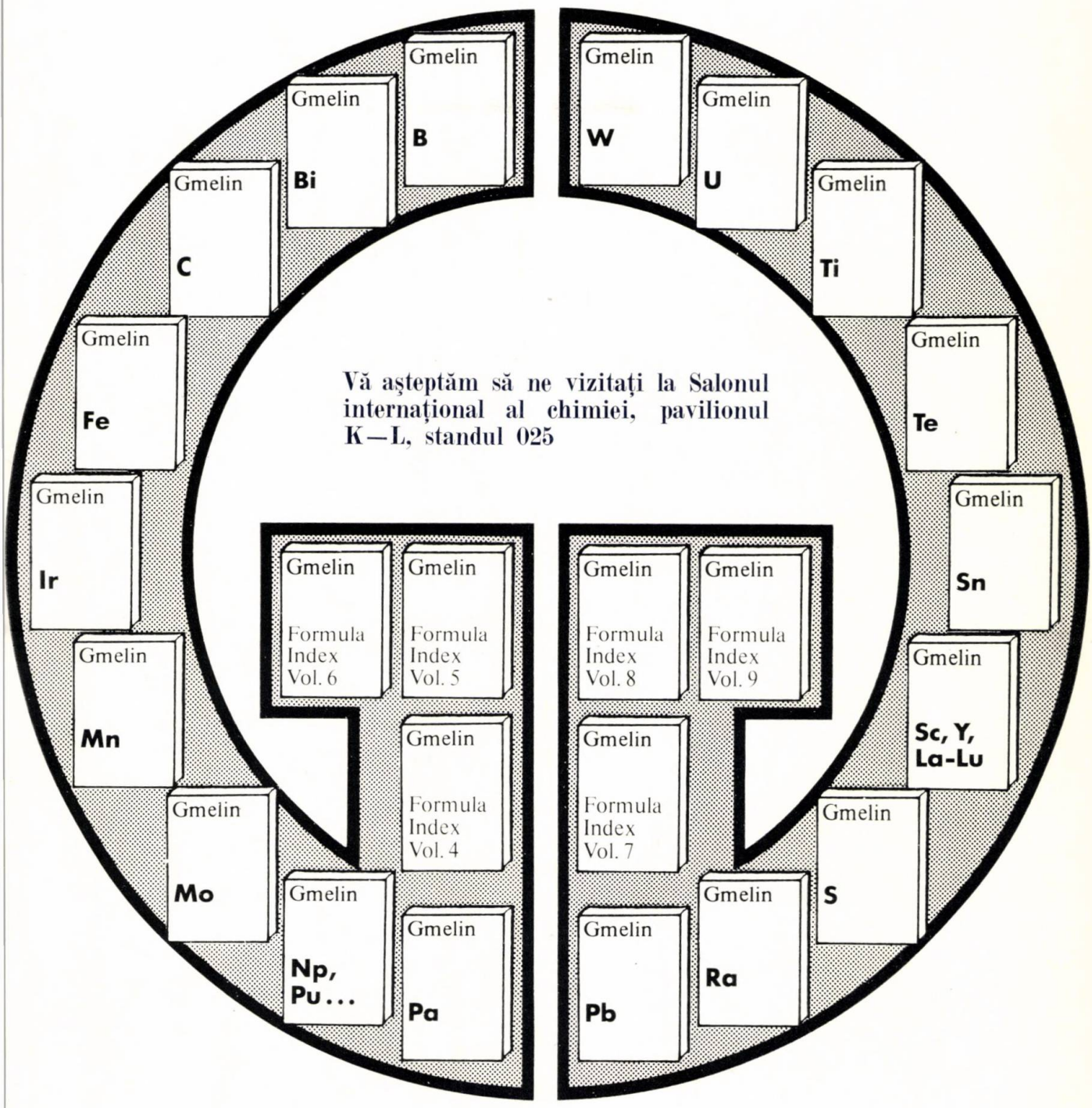
6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7.7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale, pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032—59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60. Sect. 7, București. C. P. 12—202. Cod. 77 101.**

# Consultați GMELIN și îl veți găsi necesar!



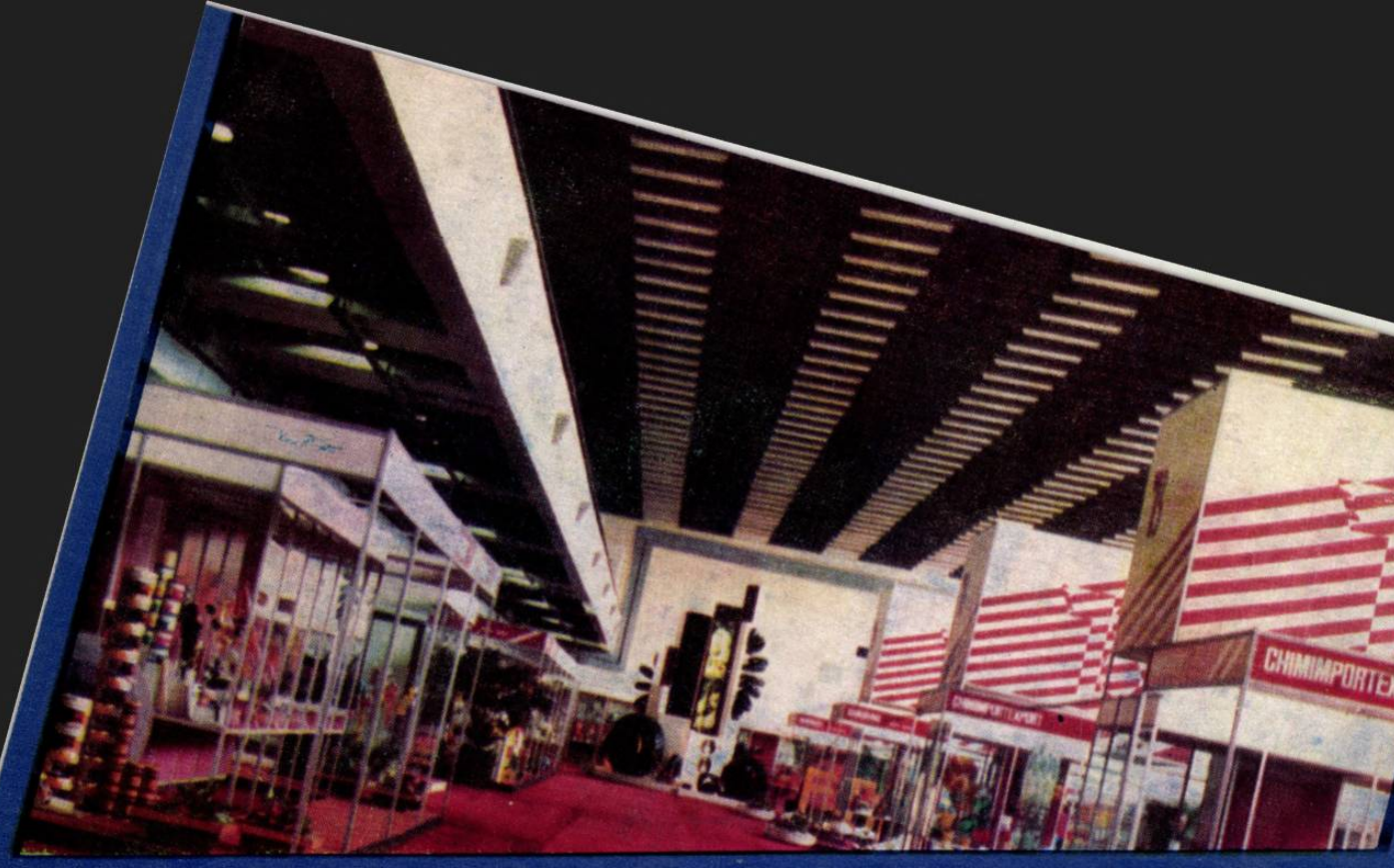

Tratatul GMELIN—o prezentare completă a datelor experimentale și teoretice privind toate elementele chimice și compușii lor anorganici.

GMELIN astăzi are mai mult de 360 volume. Toate volumele ilustrate au fost publicate în 1977/78. Pentru obținerea informațiilor suplimentare, a Catalogului complet, precum și a indexului alfabetic de referință, vă rugăm să vă adresați la:

## Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

4005 Marketing, Heidelberger Platz 3, D—1000 Berlin 33 (West)

PUBLICOM




# THE INTERNATIONAL CHEMISTRY SHOW

## third edition :: bucharest-romania : may 4-12, 1979

1979 MAY 2 4

GROUPS OF PRODUCTS:

- Machinery, equipment and installations for the chemical, plastics and rubber industry, relevant licences, patents, know-how, specialist literature
- Measuring, control and supervision machines and apparatus, laboratory installations and apparatus
- Chemicals (chlorosodium products, reagents, lacquers and paints, inks, chemical fertilizers and pesticides)
- Pharmaceuticals
- Dental material
- Raw materials for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industry
- Plastic articles for industrial use and consumer goods
- Rubber articles, tyres
- Chemical fibres and yarns
- Cosmetics and perfumery products, soaps
- Oils, lubricants, paraffin, ceresine
- Photographic materials
- Packings for chemicals

1996

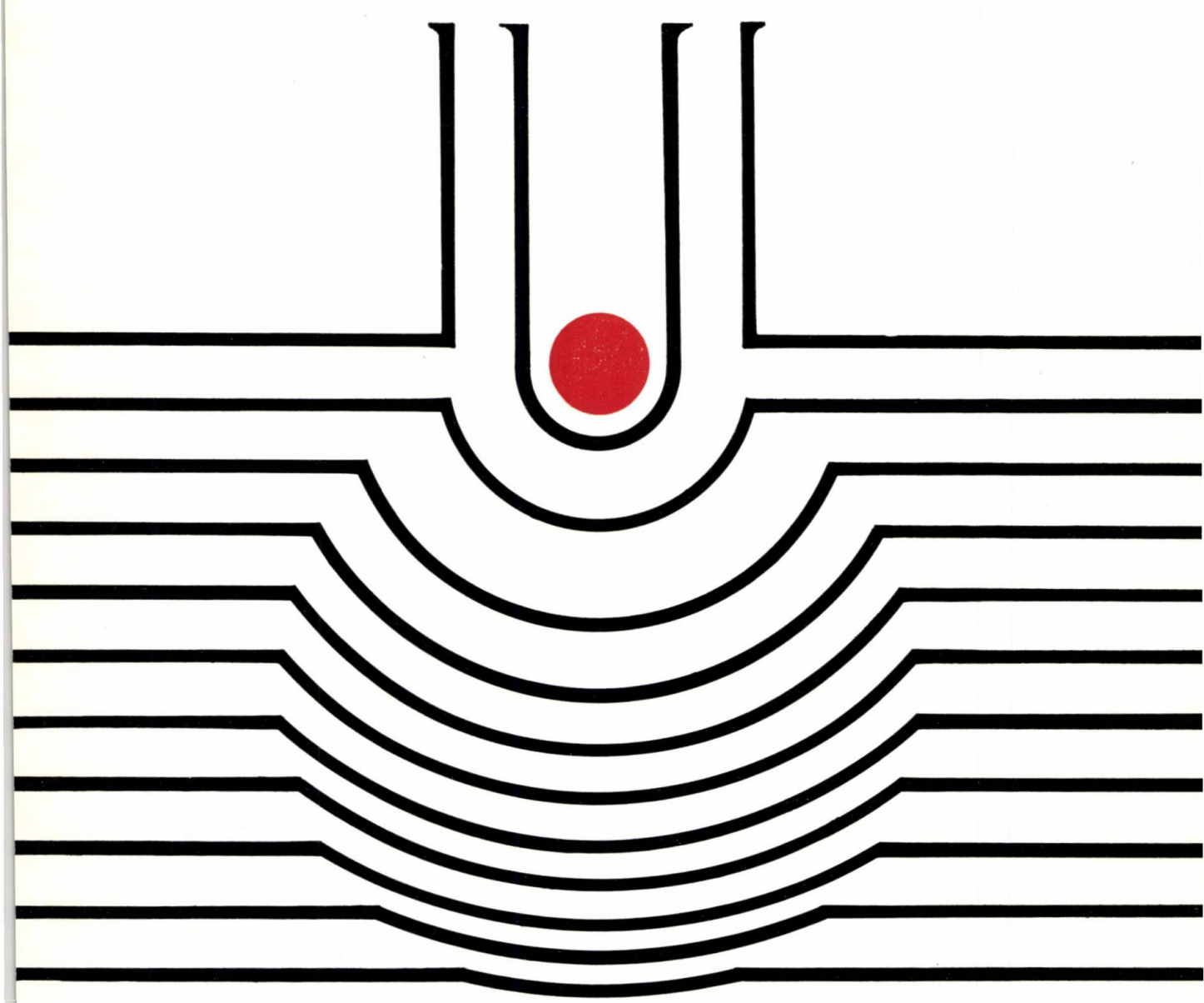
# revista de chimie

* chimie
* inginerie chimică
* utilaj chimic

aprilie 1979
4
vol. 30 · pag. 405–504

★ INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE ★ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ★

# THE ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY



Ranks among the first countries in the world output of chemicals
Has the highest industrial development rate (about 17 per cent)
Exports chemicals to more than 110 countries

The Romanian chemical industry is world wide appreciated. Its foreign trade companies are:

**CHIMIMPORTEXPORT, PETROLEXPORT, DANUBIANA**

1979 JUN 19


# revista de chimie

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

• chimie
• inginerie chimică
• utilaj chimic

aprilie 1979
4
vol. 30 • pag. 405 – 504



N. BĂRBULESCU şi I. SEBE
**Metode de sinteză a γ-hidroxiaminelor** 305

C. GH. MACAROVICI şi E. CHIŞ
**Un nou reactiv de tip EDTA. Calculul constantelor de aciditate ale acidului 4,4'-diaminodifenilmetan-N, N'-diacetic** 311

A. STOICA şi S. RAŞEEV
**Reacţiile de transformare a *n*-heptanului pe catalizatori de platină bifuncţionali** 314

S. KIRSCHNER, C. DRĂGULESCU, A. MAURER, V. TOPCIU şi N. CSAKI
**Compuşi coordinativi cu activitate potenţial-antitumorală. I. Complecşi de platină şi paladiu cu liganzi aminici** 321

M. BOLOGA, M. BOIAN, A. RĂDOI şi V. ALMĂŞAN
**Obţinerea unor compuşi marcaţi cu $^{15}N$. II. Prepararea ureei marcate cu $^{15}N$** 327

M. CONSTANTINESCU, M. VASS şi E. SEGAL
**Studiul interacţiunii oxigenului cu pelicule de oxid de zinc** 331

M. CORNESCU
**Studiul microsferelor de diuranat de amoniu (DUA) obţinute prin metoda gelifierii interne** 335

L. FILIPESCU şi M. MATEESCU
**Metodă cinetică de evaluare a reactivităţii fosforitelor naturale** 339

I. ILIUŢĂ
**Mecanismul organofilizării montmorilonitului** 342

I. HÎNCU, I. ANTONESCU, M. MACOVEANU şi GH. BALTAG
**Posibilităţile de îndepărtare a sulfurii de carbon din unele gaze industriale** 346

C. CALISTRU şi AL. STANCU
**Modelarea separării trioxidului de sulf din gazele rezultate în reactorul de oxidare a bioxidului de sulf. I. Stoichiometria procesului de separare prin absorbţie a trioxidului de sulf, cu formare de acid sulfuric monohidrat** 349

V. MARINOIU şi C. STRĂTULĂ
**Conducerea optimală a proceselor de superfracţionare** 355

ST. IVĂŞCANU şi O. GEORGESCU
**Influenţa concentraţiei acizilor dicarboxilici alifatici asupra rezistenţei la coroziune a unor aliaje feroase I. Acizi dicarboxilici, alifatici saturaţi** 360

M. V. POPA
**Efectul tensiunii mecanice în coroziunea fisurantă sub tensiune** 365

C. UGLEA şi C. CINCU
**Analiza oligomerilor izobutiraldehidei prin cromatografie pe gel permeabil** 369

L. VLĂDESCU şi D. VOICU
**Separarea elementelor Ce(IV)—Ce(III)—La(III) prin cromatografie de schimb ionic** 373

A. F. DĂNEŢ şi M. TIRON
**Studiul complexării şi determinării Hg(II) cu 1-(*p*-nitrofenil), 3-(*p'*-fenilsulfonat de sodiu)-triazen** 376

SCURTE COMUNICĂRI

V. MEDELEANU, A. BIBOLARU, M. ŞTEFĂNESCU şi N. DOCA
**Influenţa granulaţiei, a liantului şi a presiunii de pastilare asupra rezistenţei mecanice a catalizatorului** 382

I. STOIAN şi R. CRĂCIUNEANU
**Metodă pentru titrarea cisteinei** 383

H. W. LANGFELD şi V. GEORGESCU
**Sulfoclorurarea selectivă a *o*-nitroclorbenzenului din amestecurile cu izomerul para** 384

● Noutăţi pe meridiane 385 ● Din ţările socialiste 390 ● Documentare 392 ● Recenzii 320, 354, 400 ● Brevete 334, 359, 364, 375


COPERTA: Combinatul de fibre sintetice Iaşi. Aspect interior

# CONTENTS


N. BĂRBULESCU, I. SEBE
**Method of Synthesis of γ-hydroxyamines** 305

C. GH. MACAROVICI, E. CHIŞ
**A New Type Reagent EDTA. Calculus of the 4,4'-diamino-diphenilmethan-N, N'-diacetic Acid Acidity** 311

A. STOICA, S. RAŞEEV
***n*-heptane Conversion Reactions on Platinum difunctional Catalysts** 314

S. KIRSCHNER, C. DRĂGULESCU, A. MAURER, V. TOPCIU, N. CSAKI
**Coordinative Compounds with Potential Antitumour Activity. I. Platinum and Paladium Complexes with Aminic Ligands** 321

M. BOLOGA, M. BOIAN, A. RĂDOI, V. ALMĂŞAN
**Obtention of the Compounds Marked with $^{15}N$. II. Preparation of Urea Marked with $^{15}N$** 327

M. CONSTANTINESCU, M. VASS, E. SEGAL
**Study of the Interaction of Oxygen with the Zinc Oxide Film** 331

M. CORNESCU
**Study of Ammonium Diurant Microspheres (ADU) obtained by the Internal Gelling Method** 335

L. FILIPESCU, M. MATEESCU
**Kinetic Method for Estimating the Reactivity of the Natural Phosphorides** 339

I. ILIUŢĂ
**Mechanism of the Montmorillonite Organophilisation** 342

I. HÎNCU, I. ANTONESCU, M. MACOVEANU, GH. BALTAG
**Possibilities of Removing the Carbon Sulphide from the Industrial Gases** 346

C. CALISTRU, AL. STANCU
**Modelling of the Sulphur Trioxide from the Gases Obtained in the Reactor for the Sulphur Dioxide Oxidation. I. Stoichiometry of Separation by the Sulphur Dioxide Absorbtion Process with the Obtaining of Monohydrate Sulphuric Acid** 349

V. MARINOIU, C. STRĂTULĂ
**Optimal Conducting of the Superfractioning Process** 355

ST. IVĂŞCANU, O. GEORGESCU
**Influence of the Concentration of the Dicarboxylic Acids on the Resistance at Corrosion of some Ferric Alloys. I** 360

M. V. POPA
**Effect of the Mechanic Tension on the Crevice Corrosion under Tension** 365

C. UGLEA, C. CINCU
**Analysis of the Isobutyraldehide Oligomers by the Chromatography on Permeable Gel** 369

L. VLĂDESCU, D. VOICU
**Separation of Ce(IV)—Ce(III)—La(III) by Chromatography with Ion Exchange** 373

A. F. DĂNEŢ M. TIRON
**Study of the Complexation and Determination of Hg(II) with 1-(*p*-nitrophenyl), 3-(*p*'-sodium phenilsulphonate)-triazene** 376

**BRIEF REPORTS**

V. MEDELEANU, A. BIBOLARU, M. ŞTEFĂNESCU, N. DOCA
**Influence of the Granulosity of the Binding Material and of the Tabletting Pressure on the Mechanic Resistance of the Catalyst** 382

I. STOIAN, R. CRĂCIUNEANU
**Cysteine Titration Method** 383

H. W. LANGFELD, V. GEORGESCU
**Selective sulphochlorination of *o*-Nitrochlorbenzol from Mixtures with para-Isomere** 384



The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12 — 202 România. COVER: The Iaşi Synthetic Yarn Combine. Partial View


# СОДЕРЖАНИЕ


Н. БЭРБУЛЕСКУ, И. СЕБЕ
**Метод синтеза γ-гидроксиаминов** 305

К. Г. МАКАРОВИЧ, Е. КИШ
**Новый реактив, типа EDTA. Вычисление кислотных постоянных 4,4'-диамино дифенилметан-N, N'-диацетовой кислоты** 311

А. СТОЙКА, С. РАШЕЕВ
**Реакции превращения *n*-гептана на платиновых катализаторах с двойным действием** 314

С. КИРШНЕР, К. ДРЭГУЛЕСКУ, А. МАУРЕР, В. ТОПЧИУ, Н. ЧАКИ
**Координативные соединения с потенциальным противоопухлевым действием. I. Платиновые и паладиевые комплексы с аминовыми лигандами** 321

М. БОЛОГА, М. БОЯН, А. РЭДОЙ, В. АЛМЭШАН
**Получение некоторых соединений меченных изотопом $^{15}N$.II. Получение меченной мочевины** 327

М. КОНСТАНТИНЕСКУ, М. ВАСС, Е. СЕГАЛ
**Изучение взаимодействия кислорода с пленками цинковой окиси** 331

М. КОРНЕСКУ
**Изучение микросфер диураната аммония (ADU) полученных методом внутренней гелификации** 335

Л. ФИЛИПЕСКУ, М. МАТЕЕСКУ
**Кинетический метод оценки реакционной способности естественных фосфоритов** 339

И. ИЛИУЦЭ
**Механизм органофилизации монтморилонита** 342

И. ХЫНКУ, И. АНТОНЕСКУ, М. МАКОВЕАНУ, Г. БАЛТАГ
**О путях удаления $CS_2$ из некоторых промышленных газов** 346

К. КАЛИСТРУ, А. СТАНКУ
**Моделирование отделения триокиси серы из газов полученных в реакторе для окисления двуокиси серы. I. Стехиометрия процесса абсорбционного отделения $SO_3$ с образованием моногидрата серной кислоты** 349

В. МАРИНОЮ, К. СТРЭТУЛЭ
**Оптимальное управление процессами сверхфракционирования** 355

СТ. ИВЭШКАИУ, О. ДЖОРДЖЕСКУ
**Влияние концентрации алифатических дикарбоксиловых кислот на коррозионную стойкость некоторых железных сплавов. I** 360

М. В. ПОПА
**Влияние механических напряжений на разъедающую коррозию под напряжением** 365

К. УГЛЯ, К. ЧИНКУ
**Анализ олигомеров изобутиральдегида методом хроматографии на проницаемом геле** 369

Л. ВЛЭДЕСКУ, Д. ВОЙКУ
**Отделение элементов Ce(IV)-Ce(III)-LaI(III) методом ионообменной хроматографии** 373

А. Ф. ДЭНЕЦ, М. ТИРОН
**Изучение комплексации и определения Hg(II) с 1-(р-нитрофенил), 3-(р'-фенилсулфонат натрия)-триазеном** 376

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. МЕДЕЛЯНУ, А. БИБОЛАРУ, М. ШТЕФЭНЕСКУ, Н. ДОКА
**Влияние зернистности, связующего вещества и давления таблетирования на механическую прочность катализатора** 382

И. СТОЯН, Р. КРЭЧУНЯНУ
**Метод для титрирования цистеина** 383

Х. В. ЛАНГФЕЛЬД, В ДЖОРДЖЕСКУ
**Селективное серохлорироваине о-нитрохлорбензола из смесей с изомером пара** 384



Желающие вступить в переписку с авторами могут обраттьсяи по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12 — 202 România. ОБЛОЖКА: комбинат синтетических волокон, Яссы. Частииный вид

# INHALT


N. BĂRBULESCU, I. SEBE
**Methode zur Synthese der γ-Hydroxyamine** 305

C. GH. MACAROVICI, E. CHIŞ
**Ein neuer Reagens Typ EDTA. Berechnung der Aziditätskonstanten der 4,4'-Diamino-Diphenyl-Methan-N, N'-Diessigsäure** 311

A. STOICA, S. RAŞEEV
**Umwandlungsreaktion des *n*-Heptans auf Platinkatalysatoren mit doppelter Funktion** 314

S. KIRSCHNER, C. DRĂGULESCU, A. MAURER, V. TOPCIU, N. CSAKI
**Koordinativ-Verbindungen mit potentiell antitumoraler Wirkung. I. Platin-und Paladiumkomplexe mit aminischen Bindemitteln** 321

M. BOLOGA, M. BOIAN, A. RĂDOI, V. ALMĂŞAN
**Gewinnung der mit $^{15}N$ gekennzeichneten Verbindungen. II. Bereitung von Harnstoff mit Leitisotopen $^{15}N$** 327

M. CONSTANTINESCU, M. VASS, E. SEGAL
**Untersuchung der Wechselwirkung des Sauerstoffs mit Zinkoxydfilmen** 331

M. CORNESCU
**Untersuchung der durch das Verfahren der Innengelierung erzeugten Mikrokugeln aus Ammoniumdiurant (ADU)** 335

L. FILIPESCU, M. MATEESCU
**Kinetische Bewertungsmethode der Reaktivität natürlicher Phosphorite** 339

I. ILIUŢĂ
**Vorgang der organischen Fadenbildung des Montmorillonits** 342

I. HÎNCU, I. ANTONESCU, M. MACOVEANU, GH. BALTAG
**Möglichkeiten der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus einigen Industrieabgasen** 346

C. CALISTRU, AL. STANCU
**Modellierung der Abtrennung des Schwefeltrioxyds aus den Abgasen im Reaktor für die Oxydation des Schwefeldioxyds. I. Stöchimometrie des Abtrennungsprozesses durch Absorbtion des Schwefeltrioxyds mit Bildung monohydrierter Schwefelsäure** 349

V. MARINOIU, C. STRĂTULĂ
**Optimalführung der Superfraktionierungsprozesse** 355

ST. IVĂŞCANU, O. GEORGESCU
**Einfluss der Konzentration der alyphatischen Bikarboxylsäuren auf die Korrosionsfestigkeit einiger Eisenlegierungen. I** 360

M. V. POPA
**Wirkung der mechanischen Spannung in der rissbildenden Korrosion unter Spannung** 365

C. UGLEA, C. CINCU
**Analyse der Oligomere des Izobutiraldehyds durch Chromatographie auf durchlässigem Gel** 369

L. VLĂDESCU, D. VOICU
**Trennung der Elemente Ce(IV)—Ce(III)—La(III) durch Ionenaustausch-Chromatographie** 373

A. F. DĂNEŢ, M. TIRON
**Untersuchung der Komplexierung und Bestimmung des Hg(II) mit 1-(p-Nitrophenyl),-3(p'-Natriumphenylsulfonat)-Triazen** 376

KURZREFERATE

V. MEDELEANU, A. BIBOLARU, M. ŞTEFĂNESCU, N. DOCA
**Einfluss der Körnung, des Binders und des Pressdrucks auf die mechanische Festigkeit des Katalysators** 382

I. STOIAN, R. CRĂCIUNEANU
**Methode zur Titration des Zysteins** 383

H. W. LANGFELD, V. GEORGESCU
**Selektive Schwefelchlorirenug des *o*-Nitrochlorbenzols aus mit para-Isomergemischen** 384


Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202 România

TITELBILD: Das Kombinat für synthetische Fasern, Iaşi. Teilansicht.

# SOMMAIRE


N. BĂRBULESCU, I. SEBE
**Méthode de synthèse des γ-hydroxyamines** 305

C. GH. MACAROVICI, E. CHIS
**Nouveau réactif du type EDTA. Le calcul des constantes d'acidité de l'acide 4,4'-diaminodiphényl méthane-N, N'-diacétique** 311

A. STOICA, S. RAŞEEV
**Réactions de transformation du *n*-heptane sur les catalyseurs de platine bifonctionnels** 314

S. KIRSCHNER, C. DRĂGULESCU, A. MAURER, V. TOPCIU şi N. CSAKI
**Composés de coordination à activité potentielle antitumorale. I. Complexes de platine et de palladium à ligands aminiques** 321

M. BOLOGA, M. BOIAN, A. RĂDOI, V. ALMĂŞAN
**Obtention de quelques composés marqués à $^{15}N$. II. Préparation de l'urée marquée à $^{15}N$** 327

M. CONSTANTINESCU, M. VASS, E. SEGAL
**Etude de l'interaction de l'oxygène à pellicules d'oxyde de zinc** 331

M. CORNESCU
**Etude des microsphères de diurant d'ammonium (ADU) obtenues par la méthode de la gélification interne** 335

L. FILIPESCU, M. MATEESCU
**Méthode cinétique d'évaluation de la réactivite des phosphorites naturelles** 339

I. ILIUŢĂ
**Le mécanisme de l'organophilisation de la montmorillonite** 342

I. HÎNCU, I. ANTONESCU, M. MACOVEANU, GH. BALTAG
**Possibilités d'éloignement de la sulfure de carbon de quelques gas industriels** 346

C. CALISTRU, AL. STANCU
**Modèlage de la séparation de l'anhydride sulfurique des gas résultés dans le réacteur d'oxydation du bioxyde de soufre. I. La stoechiométrie du processus de séparation par absorption de l'anhydride sulfurique, avec la formation de l'acide sulfurique monohydrate** 349

V. MARINOIU, C. STRĂTULĂ
**La conduite optimale des processus de superfractionnement** 355

ST. IVĂŞCARU, O. GEORGESCU
**Influence de la concentration des acides dicarboxyliques aliphatiques sur la résistance à la corrosion de quelques alliages ferreux. I** 360

M. V. POPA
**Effet de la tension mécanique dans la corrosion fissurante sous tension** 365

C. UGLEA, C. CINCU
**Analyse des oligomères de l'isobutyraldehyde par chromatographie sur un gel perméable** 469

L. VLĂDESCU, D. VOICU
**Séparation des éléments Ce(IV)-Ce(III)-La(III) par chromatographie d'échange ionique** 373

A. F. DĂNEŢ, M. TIRON
**Etude de la formation des complexes et la détermination du Hg(II) à 1-(*p*-nitrophényl)-3 (p'-*p*hénylsulfonate de sodium)-triazine** 376

COMMUNICATIONS EN BREF

V. MEDELEANU, A. BIBOLARU, M. ŞTEFĂNESCU, N. DOCA
**Influence de la granulation, du liant et de la pression de pastillage sur la résistance mécanique du catalyseur** 382

I. STOIAN, R. CRĂCIUNEANU
**Méthode pour le titrage de la cystéine** 383

H. W. LANGFELD, V. GEORGESCU
**Slufochloruration selective de l'*o*-nitrochlorobenzene des mélanges avec l'isomëre gar** 384


Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202 România

LA COUVERTURE: Le Combinat de Fibers Synthetiques de Iaşi Vue partielle.

# Conferirea unor înalte distincții fruntașilor în întrecerea pe anul 1978

## Institutul ICECHIM distins pentru a doua oară cu înaltul titlu de „Erou al muncii Socialiste"

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a înmînat în ziua de 30 martie 1979, în cadrul unei ceremonii care a avut loc la Palatul Marii Adunări Naționale, după încheierea ședinței forului legislativ suprem al țării, înalte distincții ale Republicii Socialiste România și diplome de onoare unor organizații județene de partid, consilii populare județene, unități economice și institute de cercetare și proiectare, pentru rezultatele deosebite obținute în anul 1978 în îndeplinirea și depășirea Planului național unic de dezvoltare economico-socială și a angajamentelor asumate în întrecerea dintre organizațiile județene de partid în industrie, construcții, agricultură și silvicultură, transporturi și circulația mărfurilor și pentru contribuția adusă la dezvoltarea economiei naționale.

La solemnitate au luat parte tovarășul Ilie Verdeț, tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Iosif Banc, Emil Bobu, Cornel Burtică, Virgil Cazacu, Gheorghe Cioară, Lina Ciobanu, Ion Dincă, Emil Drăgănescu, Janos Fazekas, Ion Ioniță, Petre Lupu, Paul Niculescu, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Dumitru Popescu, Gheorghe Rădulescu, Leonte Răutu, Virgil Trofin, Iosif Uglar, Ștefan Voitec, Ion Coman, Teodor Coman, Nicolae Constantin, Mihai Dalea, Miu Dobrescu, Ludovic Fazekas, Nicolae Giosan, Ștefan Mocuța, Vasile Patilineț, Mihai Telescu, Ion Ursu, Richard Winter, Dumitru Popa, Ilie Rădulescu, Marin Vasile.

Conferirea acestor distincții reprezintă încă o dovadă grăitoare a înaltei cinstiri pe care conducerea partidului și statului, personal tovarășul Nicolae Ceaușescu, o acordă activității rodnice, pline de abnegație desfășurate de muncitori, țărani și intelectuali, de toți oamenii muncii de la orașe și sate — români, maghiari, germani și alte naționalități — pentru înfăptuirea obiectivelor cincinalului revoluției tehnico-științifice, pentru înflorirea continuă a României socialiste. Ordinele și diplomele conferite constituie, în același timp, un puternic imbold pentru mobilizarea tuturor forțelor creatoare ale celor ce muncesc, în vederea îndeplinirii și depășirii sarcinilor de plan și a angajamentelor luate în întrecerea socialistă, pe anul în curs, a întîmpinării cu rezultate tot mai mari a celor două evenimente de seamă din viața partidului și a țării — cel de-al XII-lea Congres al P.C.R. și cea de-a 35-a aniversare a eliberării patriei.

În aplauzele celor prezenți la solemnitate, tovarășul Nicolae Ceaușescu a înmînat înalte distincții și unor unități din industria chimică fruntașe în întrecerea pe anul 1978.

În domeniul institutelor de cercetare științifică, titlul de «Erou al Muncii Socialiste» pentru locul I a fost conferit Institutului de cercetări chimice — ICECHIM — București.

Printre unitățile din industrie cărora li s-au conferit ordine se numără și cele din industria chimică după cum urmează: «Ordinul Muncii» clasa I pentru locul I, Combinatul chimic Făgăraș, județul Brașov; «Ordinul Muncii» clasa a II-a, pentru locul II, Întreprinderea chimică «Dudești» București și Întreprinderea «Napochim» Cluj-Napoca; «Ordinul Muncii» clasa a III-a, pentru locul III, Întreprinderea Rafinăria Brașov, Întreprinderea Rafinăria Ploiești, Întreprinderea de detergenți «Dero» Ploiești și Întreprinderea de piese de schimb, utilaje pentru industria chimică — Satu Mare.

Au luat apoi cuvîntul reprezentanți ai unităților cărora li s-au înmînat înaltele distincții.

În cuvîntul său tovarășa Viorica Dobrescu, secretarul comitetului de partid al Institutului de cercetări chimice, ICECHIM a spus printre altele:

Vă rog să-mi îngăduiți ca, în numele personalului muncitor din Institutul de cercetări chimice București, să dau expresie sentimentelor noastre de profundă recunoștință față de conducerea de partid și de stat, personal față de dumneavoastră mult stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu, pentru înalta distincție conferită institutului nostru în cadrul întrecerii socialiste pe anul 1978.

Succesele muncii noastre, ca și ale tuturor cercetătorilor din țară se datoresc grijii partidului, condițiilor minunate ce ne-au fost create pentru ca munca să ne fie direct legată de marile obiective ale economiei naționale. Totodată, ținem să arătăm că rezultatele bune obținute de colectivul nostru se datoresc în primul rînd, muncii pline de abnegație a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, director general al Institutului central de chimie, savant de reputație mondială, care a asigurat activității de cercetare o înaltă ținută științifică marcată de proeminenta sa contribuție personală, precum și orientarea spre soluționarea sarcinilor majore ale industriei chimice.

Vă asigurăm, mult stimate tovarășe președinte al Republicii, că obținerea pentru a doua oară a titlului de «Erou al Muncii Socialiste» constituie pentru noi un puternic imbold în munca viitoare.

În cinstea celei de a 35-a aniversări a eliberării patriei și a celui de-al XII-lea Congres al partidului ne angajăm să îndeplinim planul de cercetare pe acest an cu o lună mai devreme.

Îngăduiți-ne, mult stimate tovarășe secretar general, să folosim acest prilej spre a da glas profundei recunoștințe a celor ce muncesc în domeniul cercetării pentru activitatea neobosită ce o desfășurați în fruntea partidului și statului, pentru clarviziunea și dîrzenia revoluționară cu care apărați interesele poporului nostru și asigurați înaintarea neabătută a României pe drumul făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate, spre comunism.

În încheierea solemnității, primit cu multă căldură și însuflețire, cu îndelungi urale și ovații, a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Secretarul general al partidului a adresat cele mai calde felicitări județelor, întreprinderilor, institutelor de cercetare, constructorilor, cooperativelor agricole, tuturor oamenilor muncii din județele și unitățile distinse cu înalte ordine ale Republicii Socialiste România.

După ce s-a referit la activitatea desfășurată de județul Cluj, care a ocupat ani de-a rîndul consecutiv locul întîi, și, ca urmare, a primit titlul de «Erou al Muncii Socialiste», tovarășul Nicolae Ceaușescu a spus: «Aș dori, de asemenea, să menționez în mod deosebit Institutul ICECHIM care primește pentru a doua oară titlul de «Erou al Muncii Socialiste» pentru rezultatele obținute în activitatea de cercetare în chimie — domeniu atît de important pentru România. Aceasta înseamnă că cercetătorii, comuniștii din acest institut au înțeles că trebuie să valorifice din plin minunatele posibilități pe care le-au creat statul nostru, orînduirea noastră socialistă, pentru a pune cuceririle științei în slujba dezvoltării rapide a chimiei, a bunăstării generale a poporului. Iată de ce doresc să-i felicit în mod deosebit și pe cercetătorii și comuniștii de la ICECHIM și să le urez să facă totul pentru a obține și în viitor rezultate cît mai bune în cercetarea științifică — ținînd seama de marile sarcini ce se pun în acest domeniu al cercetării, ca de altfel în știința noastră în general — să lupte pentru a se menține tot pe locul întîi».

Cuvîntarea secretarului general al partidului a fost subliniată, în repetate rînduri, cu vii și puternice aplauze, cei prezenți exprimînd hotărîrea colectivelor pe care le reprezintă, a tuturor oamenilor muncii din patria noastră — români, maghiari, germani și de alte naționalități — de a înfăptui neabătut politica partidului și statului nostru, de a transpune cu fermitate în viață sarcinile și orientările stabilite de tovarășul Nicolae Ceaușescu, de a contribui cu toată energia și priceperea la ridicarea necontenită a României socialiste pe noi culmi de civilizație și progres.

NICOLAE BĂRBULESCU
ION SEBE

# Metode de sinteză a γ-hidroxiaminelor

D.C. 546.172

**This is a survey of the main methods of γ-hydroxyamines synthesis which are compounds with anesthesic, antihistaminic and antispasmolitic characteristics, used in technics as corrosion inhibators, lubricant additives, antifouling agents and polymerization accelerators. These methods are classified according to the compounds used at the synthesis into methods that proceed from compounds that contain a characteristic group (amino, hydroxyl) in their molecule and methods using substances in which both groups are introduced by synthesis. Some methods for obtaining optically active γ-hydroxyamines are described.**

Proprietățile fiziologice remarcabile ale majorității hidroxiaminelor și derivaților lor au orientat foarte mult cercetările spre studiul acestora. γ-Hidroxiaminele posedă proprietăți anestezice, antispasmolitice, antihistaminice și, totodată, sînt utilizate drept inhibitori de coroziune, aditivi pentru lubrifianți, agenți antifouling, acceleratori de polimerizare etc.

Stabilirea proprietății de anestezic local a dietilaminoetil-*p*-aminobenzoatului de către E i n h o r n [1] în anul 1909 a fost urmată de numeroase cercetări detaliate asupra compușilor analogi, substanțe care variază prin natura grupărilor alchil de la atomul de azot și prin natura sau poziția grupărilor de pe nucleul benzenic.

Lucrarea își propune să treacă în revistă principalele metode de sinteză a γ-hidroxiaminelor.

## I. Sinteza γ-hidroxiaminelor din β-aminocetone

1. *Hidrogenarea catalitică cu hidrogen a aminocetonelor*

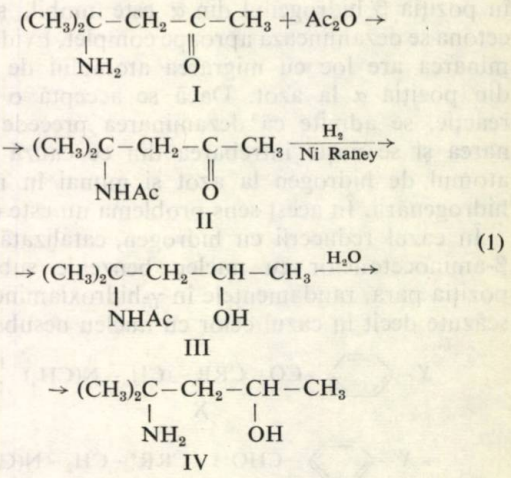
Sinteza γ-hidroxiaminelor se realizează utilizînd hidrogen în prezență de catalizatori, amalgam de sodiu, aluminiu activat etc.

γ-Hidroxiaminele secundare se obțin prin hidrogenarea aminocetonelor cu hidrogen molecular în prezența catalizatorilor de Ni, Ni Raney, Pt, Pd [2, 11].

Tipurile de β-aminocetone întîlnite au o astfel de structură încît radicalul de la gruparea cetonică este alifatic sau aromatic, iar gruparea metilenică ce desparte cele două funcțiuni este substituită sau nesubstituită.

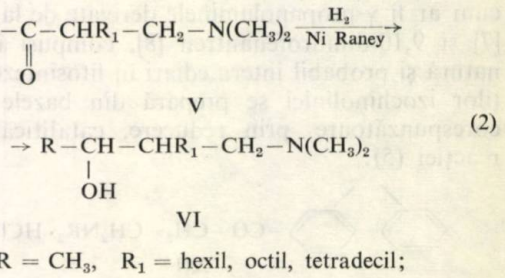
În funcție de structura aminocetonelor se obțin după hidrogenare, γ-hidroxiamine cu comportări chimice și farmacologice diferite.

Astfel, diacetonalcaminele (IV) cu gruparea metilenică ce desparte cele două funcțiuni nesubstituită, se obțin prin hidrogenare cu Ni Raney la 160—170°C conform reacției (1):



(1)

γ-Hidroxiaminele cu gruparea metilenică ce desparte cele două funcțiuni substituită cu grupări alchil superioare se obțin [3] din aminocetonele corespunzătoare, care, deși sînt instabile pot fi reduse exhaustiv cu Ni Raney la 200°C și presiune conform reacției (2):



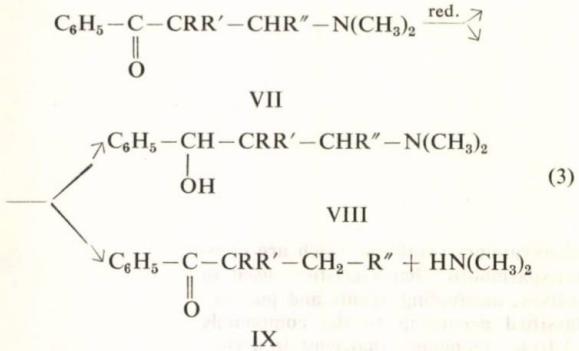
(2)

R = $CH_3$, $R_1$ = hexil, octil, tetradecil;

R = heptil, $R_1$ = hexil, nonil, octil, decil

În același mod au fost obținute și γ-hidroxiaminele secundare conținînd nuclee aromatice nesubstituite sau substituite [4, 5].

Activitatea anestezică a γ-hidroxiaminelor secundare fiind mai mică decît a celor terţiare, cercetările au arătat că modificarea structurii în sensul introducerii în poziţia β a unui substituent măreşte activitatea anestezică. S-a constatat că, datorită mobilităţii atomului de hidrogen din poziţia α, reducerea are loc cu dezaminare, conform reacţiei (3):



VII

VIII

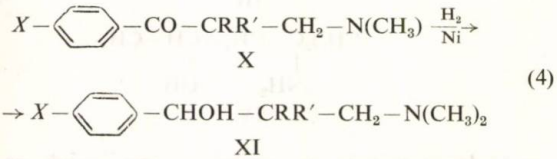
IX

(3)

$R = R' = R'' = H$; $R = CH_3$, $R' = R'' = H$;
$R = R' = CH_3$, $R'' = H$; $R = R' = H$, $R'' = CH_3$;
$R' = R = R'' = C_6H_5$; $R = R' = H$, $R'' = CH_3$

Cînd atomii de hidrogen din poziţia α sînt înlocuiţi cu grupări metil, cetona se transformă complet în hidroxiamină (VIII), iar cînd gruparea metil se află în poziţia β hidrogenul din α este mobil, şi aminocetona se dezaminează aproape complet. Evident, dezaminarea are loc cu migrarea atomului de hidrogen din poziţia α la azot. Dacă se acceptă o astfel de reacţie, se admite că dezaminarea precede hidrogenarea şi se naşte întrebarea din ce cauză migrează atomul de hidrogen la azot şi numai în momentul hidrogenării. În acest sens problema nu este elucidată.

În cazul reducerii cu hidrogen, catalizată de Ni, a β-aminocetonelor cu nucleu benzenic substituit în poziţia para, randamentele în γ-hidroxiamine sînt mai scăzute decît în cazul celor cu nucleu nesubstituit [6]:



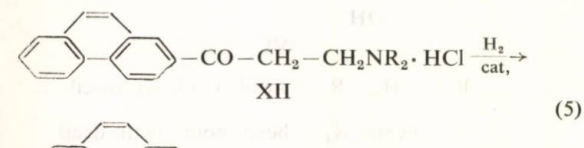
X

XI

(4)

$X = OCH_3$, $R = R' = H$; $X = OCH_3$, $R = CH_3$, $R' = H$; $X = OCH_3$, $R = R' = CH_3$; $X = Cl$, $R = R' = H$

γ-Hidroxiaminele avînd un radical polinuclear, cum ar fi γ-propanolaminele derivate de la fenantren [7] şi 9,10-dihidrofenantren [8], compuşi întîlniţi în natură şi probabil intermediari în fitosintezele derivaţilor izochinolinici se prepară din bazele Mannich corespunzătoare prin reducere, catalitică, conform reacţiei (5):



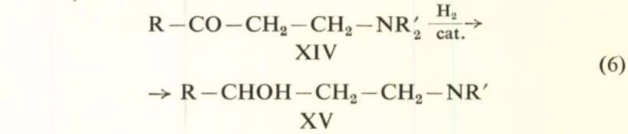
XII

XIII

(5)

$R = CH_3$, $C_2H_5$, $NR_2$ = piperidinil, izochinolinil

Această metodă a fost utilizată la obţinerea γ-hidroxiaminelor care au lanţul hidroxiaminic ataşat la un heterociclu de felul carbazolului [9, 10] sau chinazolinei [11], derivaţi cu structuri asemănătoare morfinei şi altor alcaloizi:



XIV

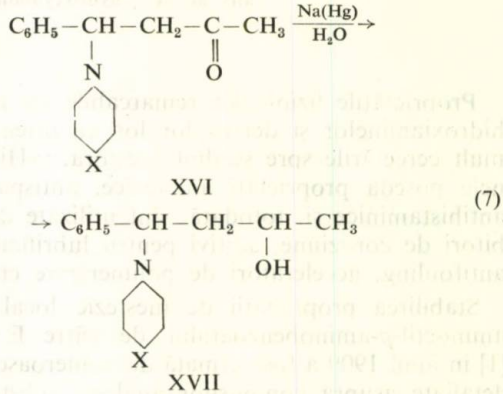
XV

(6)

R = N-metil-3-carbazolil, $R' = CH_3$;
R = N-metil-3-carbazolil, $R' = C_2H_5$;
R = N-metil-3-carbazolil, R' = izochinolinil

Această reacţie constituie şi o bună metodă de activare a derivaţilor diverselor nuclee carbociclice sau heterociclice prin grupări aminice şi alcoolice ce conferă efecte fiziologice.

Prin reducerea aminocetonelor de tip (XVI) cu amalgam de sodiu se creează un atom de carbon asimetric, conducînd la γ-hidroxiamine dedublabile [12, 13].



XVI

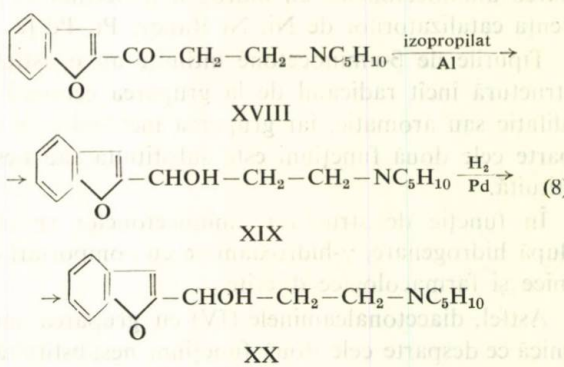
XVII

(7)

X = O, $CH_2$

În cazul în care aminocetona are deja un atom de carbon asimetric şi se găseşte sub formă activă, hidroxiamina ce derivă este şi ea activă, dar cum conţine doi atomi de carbon asimetrici, poate fi constituită dintr-un amestec de doi izomeri optic activi. Efectuîndu-se reducerea unei aminocetone în prezenţa unui acid optic activ, cum ar fi acidul tartric, se pot separa prin cristalizarea tartraţilor, hidroxiaminele optic active.

În scopul sintetizării unor compuşi similari morfinei, γ-aminocetonele de tip cumarinic au fost reduse cu izopropilat de aluminiu şi apoi hidrogenate la derivatul cumarinic [14] cu randamente de 60—80%. Metoda este superioară celei de hidrogenare cu catalizator Adams, cînd randamentele sînt scăzute.



XVIII

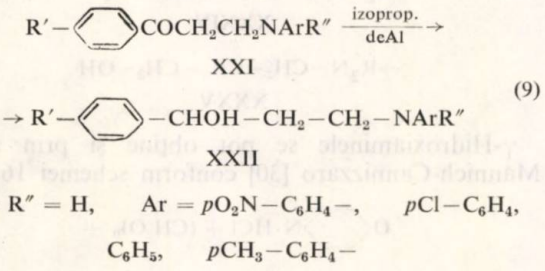
XIX

XX

(8)

În general se obține numai un diastereomer al compusului (XX), dar cristalizarea fracționată a clorhidraților duce la un amestec racemic.

γ-Hidroxiaminele cu radicali neidentici la atomul de azot se obțin prin reducerea cu izopropilat de aluminiu a β-aminocetonelor corespunzătoare cu randamente scăzute și greu de purificat:



$$R'-C_6H_4-COCH_2CH_2NArR'' \xrightarrow[\text{deAl}]{\text{izoprop.}} \underset{\text{XXI}}{} \rightarrow R'-C_6H_4-CHOH-CH_2-CH_2-NArR'' \quad (9)$$

XXII

$R' = R'' = H$, $Ar = pO_2N-C_6H_4-$, $pCl-C_6H_4$, $C_6H_5$, $pCH_3-C_6H_4-$

Au loc reacții secundare care scad randamentele și îngreuiază purificarea.

În unele cazuri, reducerea cu izopropilat de aluminiu are loc ușor pentru sinteze preparative.

2. *Hidrogenarea β-aminocetonelor cu hidruri metalice*

Utilizîndu-se de cele mai multe ori hidrura de litiu și aluminiu și borohidrura de sodiu, diverse β-aminocetone au fost transformate în γ-hidroxiaminele corespunzătoare [15—17]:

$$R-COCHR'-CHR''-NR_2''' \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{\text{XXIII}}{} \rightarrow RCHOH-CHR'-CHR''-NR_2''' \quad (10)$$

XXIV

$R = C_6H_5$, $R' = R'' = H$, $R''' = pX-C_6H_4$,

$X = Cl$, $NO_2$, $CH_3$, $CH_3O$, $(CH_3)_2N$;

$R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $R'' = H$,

$NR''' =$ morfolinil;

$R = R' = C_6H_5$, $R'' = H$, $NR_2''' =$ morfolinil;

Cîteva lucrări [18,19] despre inducția asimetrică a reacției dintre cetonele aciclice asimetrice care posedă un heterociclu în poziția β și reactanții nucleofili (organometalici și hidruri) au pus în evidență un mecanism complicat. Problema care se pune ori de cîte ori se încearcă o raționalizare a cursului stereochimic se referă la situația speciei reducătoare în starea de tranziție. Pentru aceasta s-a investigat rolul jucat de natura hidrurii, de concentrația agentului reducător, de solvent și temperatura de reacție [15] prin reducerea aminocetonelor. S-au stabilit următoarele:

*a)* participarea atomului de azot la coordinare;

*b)* structura monomeră (cel puțin în THF) a agentului de reducere;

*c)* efectele remarcabile ale solventului.

Atribuirea configurației izomerilor obținuți se face prin ciclizarea hidroxiaminelor diastereomere la izoxazolinele corespunzătoare. Prin studiul reacției de ciclizare, izomerului α i se poate atribui configurația eritro, iar celui β, treo.

**II. Sinteza γ-hidroxiaminelor prin acțiunea derivaților organometalici asupra β-aminocetonelor**

γ-Hidroxiaminele terțiare, produse cu acțiune fiziologică sau intermediari pentru obținerea acestora, se obțin ușor prin acțiunea compușilor organomagnezieni asupra β-aminocetonelor, urmată de hidroliză. O serie de cercetări [20—22] au condus la o mare varietate de hidroxiamine conform reacției (11).

$$R-CO-CH_2-CH_2-Am + R_1MgX \rightarrow \underset{\text{XXV}}{} \rightarrow R-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CR_1}}-CH_2-CH_2-Am \quad (11)$$

XXVI

R și $R_1$ = Alc

Am = $NR_2$

γ-Hidroxiaminele terțiare astfel preparate în majoritate prezintă o activitate antispasmolitică superioară cetonelor de la care provin.

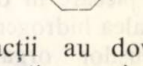
Transformarea β-fenildialchilaminocetonelor cu derivați organomagnezieni optic activi este o transformare asimetrică [23], cu randamente scăzute, deoarece reactivii Grignard participă considerabil la dezaminarea aminocetonelor, independent de dimensiunile lanțului hidrocarbonat. Apropierea atomului de azot de gruparea carbonil determină transformarea asimetrică. În unele cazuri intervin și factorii sterici, ca, de exemplu, în cazul reacției β-dimetilaminopropiofenonei cu clorura de izobornilmagneziu, cînd radicalul voluminos al acesteia din urmă determină mărirea cursului transformării asimetrice la 55%, prin comparație cu bromura de (+)-2-metilbutilmagneziu.

Combinațiile Grignard asimetrice conduc la randamente optice de pînă la 70%, ceea ce prezintă interes practic.

Prin adiția reactivilor Grignard la cetone β-aminosubstituite de tipul XXVIII se obțin γ-hidroxiamine [24, 25] conform reacției (12):

$$R-CO-CHR'-CH_2Am \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ R''MgX} \underset{\text{XXVII}}{} \rightarrow \underset{\text{OH}}{\underset{|}{RR''C}}-CHR'-CH_2-Am \quad (12)$$

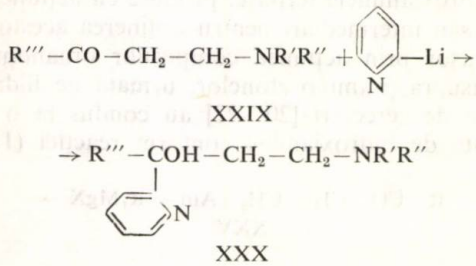
XXVIII

R, R'·R'' = Alc; Am =  sau  , X = O, N

Aceste reacții au dovedit stereospecificitate, iar configurațiile diastereoizomerilor rezultați sînt în acord cu ipoteza unui model ciclic [26].

Examinarea raporturilor diasteromerilor dovedește că variația aminocetonelor sau variația reactivilor organomagnezieni nu cauzează variații sensibile în stereospecificitatea reacției.

Compuşii organolitici au fost utilizaţi în sinteza γ-hidroxiaminelor cu un radical heterociclic în moleculă conform reacţiei (13):



$$R''' - CO - CH_2 - CH_2 - NR'R'' + \text{(N-C}_6\text{H}_4\text{)}-Li \rightarrow$$

XXIX

$$\rightarrow R''' - COH - CH_2 - CH_2 - NR'R'' \quad (13)$$

XXX

$R''' = Ph$, $NR'R'' = NMe_2$;

$NEt_2$, pirolidinil, piperidinil;

$R''' = pCl - C_6H_4$, $NR'R'' = NMe_2$,

$NEt_2$, pirolidinil, piperidinil, morfolinil

$R''' = MeOC_6H_5$, $NR'R'' = NMe_2$, $NEt_2$.

### III. Sinteza γ-hidroxiaminelor prin reducerea cetonelor în prezenţa aminelor

La tratarea 1,3-dicetonelor cu amine secundare şi, simultan, reducere catalitică se obţin γ-hidroxiamine cu randamente inferioare reacţiei aldehidelor cu aminele secundare, în aceleaşi condiţii de reacţie [27].

De exemplu, acetilacetona dă în prezenţa dimetilaminei, la reducere cu randamente bune, 4N-dimetilaminopentan-2--ol [28]. Randamentele sînt mai bune dacă acetilacetona este redusă în prezenţa metilaminei la 4-N-metilaminopentanol-2 şi hidroxiamina se reduce în prezenţa formaldehidei la 4-N-dimetilaminopentanol-2:

$$CH_3CO - CH_2 - COCH_3 \xrightarrow[H_2]{CH_3NH_2}$$

XXXI

$$\rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CHOH - CH_3 \xrightarrow[H_2]{CH_2O}$$

XXXII (14)

$$\rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle N(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CHOH - CH_3$$

XXXIII

În acelaşi mod, benzoilacetona cu etilamina la reducere duce la 1-fenil-3-etilaminobutanol-1.

γ-Hidroxiaminele cu masă moleculară mare şi grupa amină secundară pot fi transformate în baze cu azot terţiar numai cu combinaţiile carbonilice cu masă moleculară scăzută.

### IV. Sinteza γ-hidroxiaminelor din β-aminoaldehide

Aminoaldehidele conţinînd funcţiunea amino terţiară constituie punctul de plecare în obţinerea unei serii de γ-hidroxiamine pe calea hidrogenării catalitice sau prin acţiunea compuşilor organomagnezieni asupra lor.

Prin hidrogenarea catalitică a β-aminoaldehidelor s-au putut prepara şi au devenit accesibile γ-hidroxiaminele primare, practic necunoscute în literatură pînă la această metodă. Reacţia se efectuează uşor prin reducere cu hidrogen în prezenţă de Ni Raney [29] la rece şi presiune ordinară sau, mai uşor sub o presiune de 60—100 atm în soluţie alcoolică, în autoclavă. Randamentul poate depăşi 80%. Procedeul se foloseşte pentru aldehidele alifatice de la $C_3$ pînă la $C_7$, termenii cu $C_2$ fiind refractari la această reacţie. Schematic procesul se poate prezenta astfel:

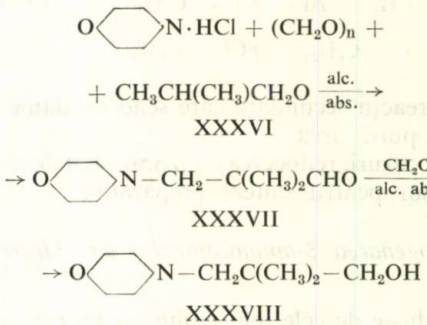
$$R'_2NCH_2 - CR_2 - CHO + H_2 \rightarrow$$

XXXIV

$$\rightarrow R'_2N - CH_2 - CR_2 - CH_2 - OH \quad (15)$$

XXXV

γ-Hidroxiaminele se pot obţine şi prin reacţia Mannich-Cannizzaro [30] conform schemei 16:



$$\text{(O-C}_6\text{H}_4\text{)}N \cdot HCl + (CH_2O)_n +$$

$$+ CH_3CH(CH_3)CH_2O \xrightarrow[\text{abs.}]{\text{alc.}}$$

XXXVI

$$\rightarrow \text{(O-C}_6\text{H}_4\text{)}N - CH_2 - C(CH_3)_2CHO \xrightarrow[\text{alc. abs.}]{CH_2O} \quad (16)$$

XXXVII

$$\rightarrow \text{(O-C}_6\text{H}_4\text{)}N - CH_2C(CH_3)_2 - CH_2OH$$

XXXVIII

Reducerea compusului (XXXVII) la (XXXVIII) a fost efectuată pe trei căi. Cînd a fost folosit alcoolul absolut ca solvent, aldehida nu s-a redus apreciabil în prezenţa catalizatorului de platină (din $PtO_2$). Reducerea se produce rapid şi complet cu catalizator Adams, în soluţie de acid acetic glacial. O extindere a reacţiei Cannizaro mixtă la compusul (XXXVII) conduce la compusul (XXXVIII) cu randament de 82,6%. Sinteza poate fi simplificată prin combinarea reacţiilor Mannich şi Cannizaro mixte, cu formarea unui proces practic unitar, prin adăugarea formalinei, metanolului şi hidroxidului direct la amestecul de reacţie Mannich. Acest proces constituie o metodă convenabilă şi economică pentru prepararea 3-dialchil-2,2-dimetil-1-propanolului şi analogilor cu radicali heterociclici [31].

De asemenea, aminoaldehidele tratate cu derivaţi organomagnezieni şi hidroliză duc la γ-hidroxiamine [29, 32] conform schemei :

$$RCHNR'_2 - CH_2 - CH_2 - CHO + R''MgX \xrightarrow[H_2O]{}$$

XXXIX

$$\rightarrow RCHNR'_2 - CH_2 - CHR'' - OH \quad (17)$$

XL

Reacţia are loc uşor, cu randamente în jur de 70%.

### V. Sinteza γ-hidroxiaminelor prin acţiunea compuşilor organometalici asupra aminoacizilor

Reacţia β-aminocetonelor cu reactivi Grignard [33], precum şi reducerea lor duce la γ-hidroxiamine cu randamente mai scăzute decît în mod normal, din cauza eliminării de amoniac. De aceea, o metodă promiţătoare şi aparent generală pentru prepararea γ-hidroxiaminelor este reacţia compuşilor Grignard cu β-aminoesteri acetilaţi la atomul de azot. A d a m s o n [34] a arătat că se obţin randamente mici în

acest tip de reacţii cu aminoesteri avînd gruparea amină primară, deşi cu analogi avînd gruparea amină secundară şi terţiară randamentele sînt satisfăcătoare:

$$R_1R_2N-CH_2-CH_2-COOR + C_6H_5MgX \xrightarrow{H_2O} \rightarrow$$

XLI

$$\rightarrow R_1R_2N-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_6H_5 \quad (18)$$

XLII

$NR_1R_2 = NH_2$, NHMe, $NHCH_2Ph$, $NMe_2$, $NPr^n$, NPhMe

γ-Hidroxiaminele care conţin un radical heterociclic se obţin cu randamente bune prin acţiunea compuşilor organolitici [34], folosirea reactivilor Grignard conducînd la randamente scăzute:

$$R'R''NCHR-CH_2-COOR + \text{(C}_4\text{H}_3\text{S)}-Li \rightarrow$$

XLIII

$$\left[\rightarrow \text{(C}_4\text{H}_3\text{S)}\right]_2 C(OH)-CH_2-CHR-NR'R'' \quad (19)$$

XLIV

$NR'R'' = NMe_2$ $\quad N < (CH_2)_3 > CH_2$;

$N < (CH_2)_4 > CH_2$, $\quad R = H$

$NR'R'' = NH_2$, NHEt, NHBu, $NMe_2$, $NEt_2$, $NPr^n$, $NMeCH_2Ph$; $\quad N < C_4H_8$, $\quad N < C_5H_{10}$, $\quad N < (CH_2)_4$

$R = Me$

Protejarea grupei amino prin acetilare [35] aparent descreşte cantitatea de amoniac eliminată, şi hidroxiaminele N-acetilate se hidrolizează la bazele libere.

## VI. Sinteza γ-hidroxiaminelor prin reducerea nitroalcoolilor

Reducerea selectivă a nitroalcoolilor nu prezintă greutăţi speciale, deoarece gruparea hidroxil este inertă la acţiunea celor mai mulţi reactanţi chimici, folosiţi de obicei pentru reducerea nitroalcoolilor:

$$R-CHOH-CH_2-CHR-NO_2 \rightarrow$$

XLV

$$\rightarrow R-CHOH-CH_2-CHR-NH_2 \quad (20)$$

XLVI

Primii nitroalcooli au fost reduşi cu amalgam de sodiu şi au rezultat produşi impuri. Folosindu-se staniu şi acid clorhidric sau zinc şi acid clorhidric [36], se obţin γ-hidroxiamine cu randamente scăzute.

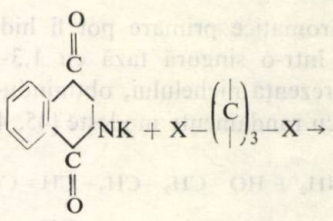
Johnson şi Degering [37], întrebuinţînd amalgamul de aluminiu în procesul de reducere a nitroalcoolilor, au obţinut randamente de 50%.

Una dintre metodele cele mai importante de reducere selectivă a nitroalcoolilor este hidrogenarea cu Ni Raney la temperatura de 30—100°C şi presiunea de 1—130 atm, în prezenţă de bioxid de carbon, pentru mărirea randamentului [38]. Alte lucrări descriu reducerea nitroalcoolilor la hidroxiamine în prezenţă de oxid de platină şi paladiu pe cărbune activ [37]. Randamentul în hidroxiamină în cele mai multe cazuri este de 80—95%.

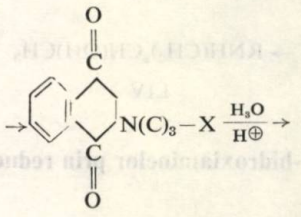
Acţiunea fierului în acid sulfuric asupra γ-nitroalcoolilor, la un *p*H al mediului de 3—3,5 şi folosirea pentru reducerea fiecărei grupe nitro de la 1 la 1,1 echivalenţi de acid, constituie cele mai favorabile condiţii pentru reducerea acestor compuşi. Randamentele în hidroxiamine sînt de 92—98%. Sînt cunoscute şi exemple de reducere electrochimică selectivă a nitroalcoolilor [39]. Cele mai bune randamente se obţin în soluţie de acid clorhidric aproximativ 10% sau acid sulfuric 25%, la o concentraţie mică a nitroalcoolilor.

## VII. Sinteza γ-hidroxiaminelor prin metoda Gabriel

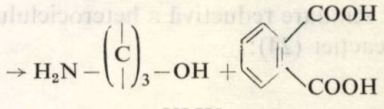
Prin tratarea ftalimidei potasate cu 1,3-diclorpropan [40, 41] sau cu trimetilhalohidrine [42] şi hidroliza bazică sau acidă se obţin γ-hidroxiamine cu randamente de 80—90%:



XLVII



XLVIII



XLIX

În prezenţa unor cantităţi suficiente de dihalogenură şi ftalimidă potasată se obţin γ-hidroxiamine de înaltă puritate şi randamente foarte bune. Prin generalizarea acestei reacţii s-a ajuns la o bună metodă de obţinere a γ-hidroxiaminelor primare care se obţin mai greu pe alte căi.

## VIII. Sinteza γ-hidroxiaminelor prin hidroxialchilarea aminelor

Condensarea alchil şi arilaminelor cu γ-clorpropilclorformiaţi şi tratarea cu hidroxid de sodiu sau potasiu duce în final la γ-hidroxiamine cu randamente cantitative [43, 44] şi înaltă puritate:

$$R-NH_2 + ClCO_2CH_2-CH_2-CH_2-Cl \rightarrow$$

XLIX

$$\rightarrow RNHCO_2CH_2CH_2CH_2-Cl$$

L

$$RNHCO_2CH_2CH_2CH_2-Cl + KOH \rightarrow$$

L

$$\rightarrow R-\underset{\vert\_\_\_\_\_\vert}{NCO_2-CH_2-CH_2-CH_2} + KCl \qquad (22)$$

LI

$$R-\underset{\vert\_\_\_\_\_\vert}{NCO_2CH_2-CH_2-CH_2} + 2KOH \rightarrow$$

LI

$$\rightarrow R-NH-CH_2-CH_2-CH_2-OH + K_2CO_3$$

LII

Procedeul general pentru prepararea γ-hidroxiaminelor este acelaşi ca şi la γ-hidroxialchilamine. Reacţia γ-clorpropilcarbamaţilor cu KOH este mult mai energică decît aceea a compuşilor aromatici corespunzători.

Aminele aromatice primare pot fi hidroxialchilate prin reacţia într-o singură fază cu 1,3-butandiol şi derivaţi în prezenţa nichelului, obţinîndu-se 4-amino-2-butandiol cu randamente modeste [45, 46]:

$$R-NH_2 + HO-CH_2-CH_2-\underset{\vert}{\overset{OH}{CH}}-CH_3 \rightarrow$$

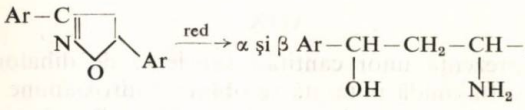
LIII (23)

$$\rightarrow RNH(CH_2)_2CH(OH)CH_3$$

LIV

## IX. Sinteza γ-hidroxiaminelor prin reducerea izoxazolinelor

γ-Hidroxiaminele pot fi uşor sintetizate din izoxazoline prin scindare reductivă a heterociclului acestora conform reacţiei (24):




(24)

LV LVI

Stühmer şi Heinrich [47] au redus 3,5-difenil-2-izoxazolina cu amalgam de sodiu sau prin hidrogenare catalitică la un amestec de doi diastereoizomeri, 1,3-difenil-3-aminopropanoli care au fost caracterizaţi ca derivaţi. Folosirea hidrurii de litiu şi aluminiu [48, 49, 50] în această reducere dă cu uşurinţă 1,3-difenil-3-aminopropanol [51]. Această deschidere uşoară a ciclului este extrem de folositoare la studierea izoxazolinelor derivate din olefine.

## X. Concluzii

Pentru sinteza γ-hidroxiaminelor există o diversitate de metode. Aplicarea unei metode sau a alteia se face în funcţie de natura compusului de bază. Ţinînd cont de natura compuşilor folosiţi în sinteză, metodele respective se pot grupa în:

— metode în care se pleacă de la compuşi ce conţin în molecula lor funcţiunea hidroxil, urmînd ca funcţiunea amino să fie introdusă în cursul sintezei (reducerea nitroalcoolilor etc.);

— metode în care drept punct de plecare în sinteză se folosesc compuşi ce conţin în molecula lor numai o funcţiune caracteristică — funcţiunea amino (reducerea aminocetonelor, aminoaldehidelor, aminoesterilor etc.). Prin folosirea unora dintre metode se pot obţine γ-hidoxiamine optic active (reducerea aminocetonelor cu hidrură de litiu şi aluminiu).

Studiul metodelor de sinteză a γ-hidroxiaminelor prezintă un interes deosebit, deoarece compuşii rezultaţi, datorită proprietăţilor lor caracteristice, sînt folosiţi în diverse domenii.

**Bibliografie**


1. EINHORN, H., Ann., **376**, 1909, p. 162
2. SMITH, M. şi ADKINS, H., J. Amer, Chem. Soc., **68**, 1938, p. 407
3. MATT, I. şi GUNTHER, P., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1955, p. 3655
4. CERKASOVA, E., J. Obşcei. Himii., **9**, 1960, p. 2846
5. CERKASOVA, E. şi ERKOMAŞVILI, G., J. Obşcei Himii., **33**, 1963, p. 2106
6. NAZAROV, I. şi CERKASOVA, E., Izv. Acad. Nauk., **3**, 1960, p. 251
7. KAMP, I. şi MOSETTIG, E. J. Amer. Chem. Soc, **58**, 1963, p. 1568
8. STUART, A. şi MOSETTIG, E., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 1110
9. RUBERG, I. şi SMALL, L., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 1591
10. RUBERG, I. şi SMALL, L., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 736
11. CHRISTIENSEN, B., GRAHAM, B. şi GRIFFITH, A., J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1945, p. 2001
12. CROMVELL, N., WILLES, Q. şi SCHROEDER, O., J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1942, p. 2432
13. COLEMAN, G. şi GRAIG, D., J. Amer. Chem. Soc., **49**, 1927, p. 2593
14. BURGER, A. şi DEINET, A., J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1945, p. 566
15. ANGIOLINI, L. şi TRAMONTINI, M., J. Org. Chem., **30**, 1974, p. 2056
16. LYAPOVA, M. şi KURTEV, B., Chem. Ber., **102**, 1969, p. 3739
17. LEITEREG, T. şi CRAM, D., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 4011
18. YAMADA, S. şi KOGA, K., Tetrahedron Lett., **1**, 1967, p. 711
19. LEITEREG, T. şi CRAM, D., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1968, p. 4019
20. DREFAHL, G. şi HEUBLEIN, G., Chem. Ber., **7**, 1961, p. 1641
21. MORRISON, A. şi REINDERKNECHT, H., J. Chem. Soc., **55**, 1950, p. 1510
22. ADAMSON, D, BARRETT, P. şi WILKINSON. S, J. Chem. Soc., **56**, 1951, p. 52
23. NAZAROV, I. şi CERKASOVA, E., J. Obşcei Himii., **25**, 1955, p. 1536
24. BOUGET, H., Bull, Soc. Chim. Fr., **32**, 1965, p. 2059
25. RUDDY, A. şi BUCKLEY, J., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 718
26. TOMINA, E., KLABUNOVSKI,E., PETROV, Y., LUBUZA, E. şi CERKASOVA, E., Izv. Acad. Nauk. SSRR Ser. Kim., **II**, 1972, p. 2506
27. POHLAND, A., SULLIVAN, H. şi MOHON, R., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 1442
28. SKITA, A. şi KEIL, F., Chem. Ber., **62**, 1929, p. 1145
29. SKITA, A. şi KEIL, F., Chem. Ber., **62**, 1929, p. 1151
30. MUTHS, R., Bull. Soc. Chim., **56**, 1955, p. 1098
31. CHENEY, H. şi BYWALER, M., J. Amer. Chem. Soc., **64**, 1942, p. 970
32. CHENEY, H., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 685
33. NORMANT, H. şi CRIŞAN, C., Compt. rend., **241**, 1955, 1946
34. DENTON, J., LAVSON, NEIER, W. şi TURNER, R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 2050
35. ADAMSON, D. şi colab., J. Chem. Soc., **55**, 1950, 885
36. ENGLISH, J. şi BLISS, A., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 4057
37. HENRY, L., Chem. Ber., **33**, 1900, p. 3169
38. JOHNSON, K. şi DEGERING, F., J. Org. Chem., **8**, 1943, p. 7
39. HOOVER, W. şi HASS, B., J. Org. Chem., **12**, 1947, p. 506
40. MC. MILLAN, W., Brevet S.U.A., 2485982, 1949
41. GABRIEL, S. şi LAUER, C., Chem. Ber., **38**, 1905, p. 633
42. PUTOCHIN, N., Chem. Ber., **1**, 1926, p. 625
43. GARDNER, J. şi HAENN, E., J. Amer, Chem. Soc., **53**, 1931, p. 2763
44. PIERCE, J. şi ADAMS, R., J. AMER. Chem., **45**, 1923, p. 790
45. BRINGI, N. şi DESHMUKA, P., J. Org. Chem., **11**, 1962, p. 4117
46. AINSWORTH, C., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 1835
47. STÜHMER, W., şi HEINRICH, W., Chem. Ber., **1**, 1951, p. 224
48. PEROLD, G. şi REICHE, F., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 465
49. BĂRBULESCU, N. şi QUILICO, A., Gazz. chim. ital., **91**, 1961, p. 326
50. BĂRBULESCU, N. şi SEBE, I. ,Rev. Chim., **25**, 1974, p. 695
51. COLEMAN, G., şi CRAIG, D., J. Amer. Chem. Soc., **49**, 1927, p. 2595

CONSTANTIN GH. MACAROVICI
EUGEN CHIȘ

# Un nou reactiv de tip EDTA. Calculul constantelor de aciditate ale acidului 4,4'-diaminodifenilmetan-N,N'-diacetic

D.C. 543.257.1:543-41

**On the basis of potentiometric titration, the acidity constants of the acid 4,4'-diaminediphenylmethane-N,N'-diacetic, $H_2RAc_2$, which we have synthesized, have been calculated. They characterize the acid as a faintly acid and confirm the structure we previously proposed. The sodium salt of the acid, $Na_2RAc_2$, can be used for the different determination, of some elements, i.e. the conductometric determination of $Th^{4+}$.**

Într-o altă notă s-a comunicat obținerea acidului 4,4'-diaminodifenilmetan-N,N'-diacetic, $H_2RAc_2$ (unde: Ac = $-CH_2COO^-$, R = $-HN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-$) necunoscut în literatura de specialitate. Pe baza datelor analizei chimice elementare, a fost stabilită compoziția sa și masa moleculară, confirmată prin metoda Rast (în camfor). Pe baza datelor titrării potențiometrice, conductometrice, a studiului spectrului în IR, a fost stabilită structura acidului sintetizat.

În această lucrare se comunică valorile constantelor de aciditate ale acidului 4,4'-diaminodifenilmetan-N,N'-diacetic, calculate după o metodă descrisă de Schwarzenbach și colaboratorii [2—4], aplicată de Chaberek și Martell la acizi aminodicarboxilici [5—7] și adaptată de autorii acestui studiu la mijloacele moderne de calcul.

## Partea experimentală

Datele titrării potențiometrice ale acidului 4,4'-diaminodifenilmetan-N,N'-diacetic, $H_2RAc_2$, necesare calculului au fost obținute cu ajutorul unui *p*H-metru Radelkis tip OP 401/2, cu electrode de sticlă și de calomel. Întrucît acidul $H_2RAc_2$ este practic insolubil în apă distilată (20—25°), s-a recurs la titrarea potențiometrică în suspensie apoasă, în atmosferă de azot, cu NaOH 0,1 N, la tărie ionică constantă, 0,1 M KCl, la 25°C (tabelul 1).

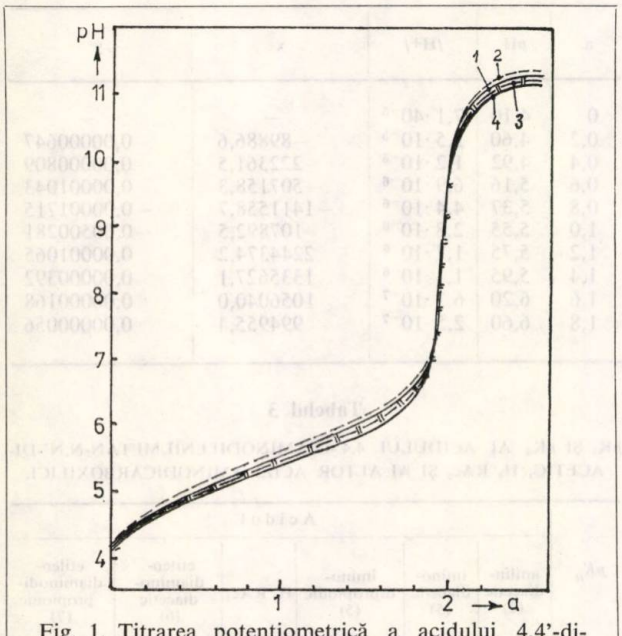



Fig. 1. Titrarea potențiometrică a acidului 4,4'-diaminodifenilmetan-N,N'-diacetic, $H_2RAc_2$, cu: *1* — NaOH 0,1 N; *2* — KOH 0,1 N; *3* — $Ba(OH)_2$ 0,1 N; $[N(CH_3)_4]OH$ 0,1 N; tărie ionică 0,1 M KCl; 25°C.

La titrarea $H_2RAc_2$ cu KOH, $Ba(OH)_2$ și cu $[N(CH_3)_4]OH$, de aceeași concentrație, nu se semnalează diferențe apreciabile, fiind în fiecare caz aproape fidel reprodusă curba de titrare a acidului liber $H_2RAc_2$ cu NaOH (fig. 1). Titrarea conductometrică a acidului $H_2RAc_2$ cu NaOH 0,1 N, realizată cu ajutorul unei punți conductometrice tip Tesla, confirmă punctul de echivalență stabilit pe cale potențiometrică (fig. 2).

Constantele de aciditate ale acidului $H_2RAc_2$ au fost calculate introducînd datele titrării potențiometrice, obținute prin titrarea mai multor zeci de probe de acid aparținînd unei anumite șarje sau mai multor șarje de acid sintetizat, în formulele de calcul la care a ajuns Schwarzenbach și colaboratorii [2, 3], pornind de la echilibrele de disociere a unui acid bibazic $H_2R$ (respectiv, în cazul nostru, $H_2RAc_2$):

$$H_2RAc_2 \rightleftharpoons HRAc_2^{2-} + H^+ \quad (1) \qquad HRAc_2^- \rightleftharpoons RAc_2^- + H^+ \quad (2)$$

Luînd în considerație expresiile matematice ale celor două constante de disociere:

$$\frac{/HRAc_2^-//H^+/}{/H_2RAc_2/} = K_1 \quad (3) \qquad \frac{/RAc_2^{2-}//H^+/}{/HRAc_2^-/} = K_2 \quad (4)$$

precum și faptul că pentru domeniul $a \leqslant 2$ este justă următoarea egalitate:

$$/H_2RAc_2/ + /HRAc_2^-/ + /RAc_2^{2-}/ = C_s \quad (5)$$

unde $C_s$ este concentrația totală a acidului, respectiv suma concentrațiilor tuturor speciilor de acid, și avînd în vedere condiția de electroneutralitate, se ajunge la ecuația:

$$/H_2RAc_2/ + 2/HRAc_2^-/ = aC_s + /H^+/ \quad (6)$$

unde $aC_s$ este concentrația bazei adăugate; $a$ — numărul de moli de hidroxid raportat la moli de acid titrat. Concentrația $OH^-$ se neglijează, fapt pentru care ea nu apare în nici o egalitate.

**Tabelul 1**

DATELE TITRĂRII POTENȚIOMETRICE A ACIDULUI 4,4'-DIAMINODIFENILMETAN-N,N'-DIACETIC, $H_2RAc_2$, CU NaOH 0,1 N, TĂRIE IONICĂ 0,1 M KCl, 25°C.

| ml NaOH consumat | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 |
| $p$H | 4,10 | 4,60 | 4,92 | 5,16 | 5,37 | 5,55 | 5,75 | 5,95 | 6,20 |
| ml NaOH consumat | 9 | 9,5 | 10 | 10,5 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| $a$ | 1,8 | 1,9 | 2.0 | 2,1 | 2,2 | 2,4 | 2,6 | 2,8 | 3,0 |
| $p$H | 6,60 | 7,00 | 8,50 | 10,5 | 10,75 | 11,05 | 11,15 | 11,25 | 11,35 |

$R = -HN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-$; $Ac = -CH_2COO^-$;

În urma eliminării din ecuațiile (3, 6) a mărimilor $/H_2RAc_2/$, $/HRAc_2^-/$, $/RAc_2^{2-}/$, se ajunge la ecuația (7):

$$K_2\left[\frac{(2-a)\cdot C_s}{/H^+/-1}\right] - \frac{1}{K_2}\,[/H^+/\cdot(aC_s + /H^+/)] = (a-1)\cdot C_s + /H^+/ \quad (7)$$

respectiv:

$$K_2\left[\frac{\frac{(2-a)\cdot C_s}{/H^+/-1}}{(a-1)\cdot C_s + /H^+/}\right] - \frac{1}{K_1}\left[\frac{/H^+/\cdot(aC_s + /H^+/)}{(a-1)\cdot C_s + /H^+/}\right] = 1 \quad (8)$$

Notînd cu:

$$x = \frac{\frac{(2-a)\cdot C_s}{/H^+/-1}}{(a-1)\cdot C_s + /H^+/} \quad (9) \quad \text{și} \quad y = \frac{/H^+/\cdot(aC_s + /H^+/)}{(a-1)\cdot C_s + /H^+/} \quad (10)$$

ecuația (8) se mai poate scrie:

$$K_2\cdot x - \frac{1}{K_1}\cdot y = 1 \quad (11), \text{ respectiv, } y = K_1\cdot K_2\cdot x - K_1 \quad (12)$$

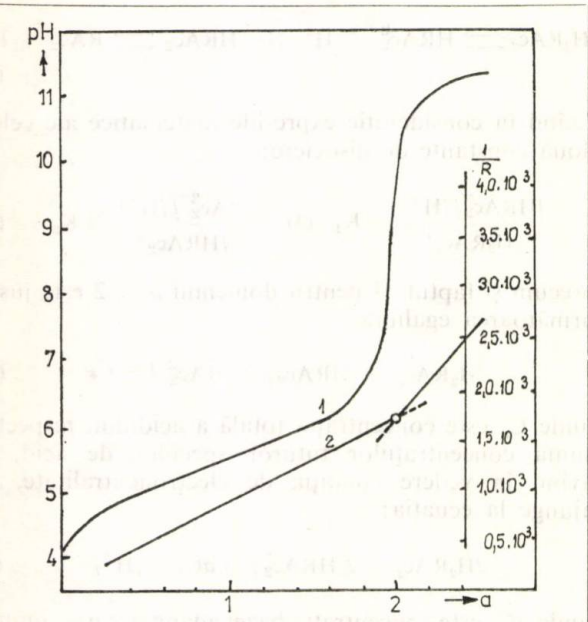



Fig. 2. Titrarea potențiometrică (1) și conductometrică a acidului $H_2RAc_2$ cu NaOH 0,1 N; tărie ionică 0,1 M KCl; 25°C.

și reprezintă ecuația unei drepte cu panta $K_1\cdot K_2$ și ordonata la origine $K_1$, care a servit lui Schwarzenbach și colaboratorii [2, 3] pentru calcularea, pe cale grafică, a celor două constante de aciditate $K_1$ și $K_2$.

Au fost introduse valorile $x$ și $y$, calculate pe baza datelor titrării potențiometrice (tabelul 2), în programul de calcul no. 8806051 de regresie lineară al calculatorului electronic „Compucorp", model 324, unde:

$$y = B\cdot x + A,$$

și:

$$B = \frac{\Sigma xy - \frac{\Sigma x \Sigma y}{N}}{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{N}} \quad (13) \text{ și } A = \frac{1}{N}(\Sigma y - B\Sigma x) \quad (14)$$

**Tabelul 2**

VALORILE $X$ ȘI $Y$ CALCULATE (FORMULELE 9 ȘI 10) PE BAZA DATELOR TITRĂRII POTENȚIOMETRICE A ACIDULUI $H_2RAc_2$ CU HaOH 0,1 N

| a | $p$H | /H+/ | x | y |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,10 | $7{,}1\cdot40^{-5}$ | — | — |
| 0,2 | 4,60 | $2{,}5\cdot10^{-5}$ | −89886,6 | −0,00000647 |
| 0,4 | 4,92 | $1{,}2\cdot10^{-5}$ | −222361,5 | −0,00000809 |
| 0,6 | 5,16 | $6{,}9\cdot10^{-6}$ | −507158,3 | −0,00001043 |
| 0,8 | 5,37 | $4{,}4\cdot10^{-6}$ | −1411558,7 | −0,00001715 |
| 1,0 | 5,55 | $2{,}8\cdot10^{-6}$ | 107892,5 | −0,00500281 |
| 1,2 | 5,75 | $1{,}7\cdot10^{-6}$ | 2244374,2 | 0,00001065 |
| 1,4 | 5,95 | $1{,}1\cdot10^{-6}$ | 1335627,1 | 0,00000392 |
| 1,6 | 6,20 | $6{,}3\cdot10^{-7}$ | 1056040,0 | 0,00000168 |
| 1,8 | 6,60 | $2{,}5\cdot10^{-7}$ | 994955,4 | 0,00000056 |

**Tabelul 3**

$pK_1$ ȘI $pK_2$ AI ACIDULUI 4,4'-DIAMINODIFENILMETAN-N,N'-DIACETIC, $H_2RAc_2$ ȘI AI ALTOR ACIZI AMINODICARBOXILICI.

| $pK_a$ | Acidul | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | anilin-diacetic (2) | imino-diacetic (5) | imino-dipropionic (5) | $H_2RAc_2$ | etilen-diamino-diacetic (6) | etilen-diaminodi-propionic (7) |
| $pK_1$ | 2,40 | 2,54 | 4,11 | 5,18 | 6,42 | 6,87 |
| $pK_2$ | 5,18 | 9,12 | 9,61 | 5,20 | 9,46 | 9,60 |

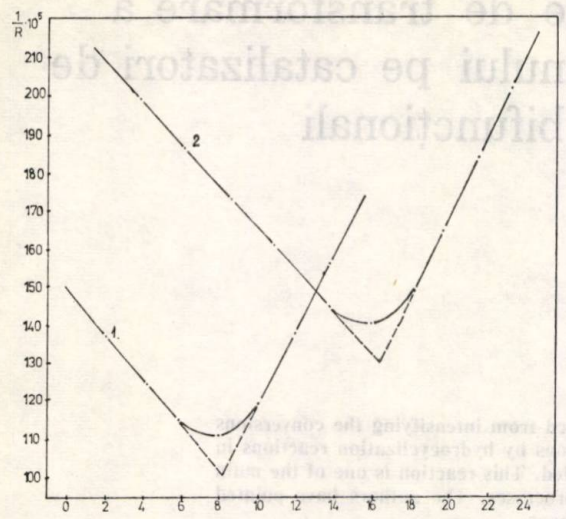



Fig. 3. Titrarea conductometrică a unei soluții de $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ utilizînd ca reactiv $Na_2RAc_2$, T = 0,00709

în care $N$ este numărul valorilor $x$ sau $y$, respectiv al perechilor de valori $xy$.

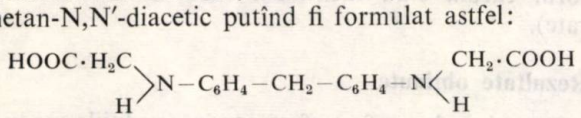
În urma acestui calcul (în care $B$ reprezintă, în cazul studiat produsul $K_1 \cdot K_2$, iar $A$ corespunde lui $K_1$), au fost obținute următoarele valori pentru $K_1$ și $K_2$, respectiv pentru $pK_1$ și $pK_2$:

$$K_1 = 6{,}61 \cdot 10^{-6} \qquad pK_1 = 5{,}18$$

$$K_2 = 6{,}31 \cdot 10^{-6} \qquad pK_2 = 5{,}20$$

În raport cu alți acizi generatori de complecși, descriși în literatură, acidul $H_2RAc_2$ se apropie mai mult de cei care au structură asemănătoare, adică acei care conțin grupa iminoacetică $—NH \cdot CH_2COOH$ și mai puțin de cei care conțin grupa aminodiacetică $—N(CH_2COOH)_2$ (tabelul 3).

Valorile foarte apropiate ale celor două constante de aciditate stabilite pentru acidul sintetizat pot fi puse pe seama distanței relativ mari între grupele iminoacetice, datorită radicalului organic prezent, diaminodifenilmetanul, acidul 4,4′-diaminodifenilmetan-N,N′-diacetic putînd fi formulat astfel:




**Tabelul 4**

DATELE TITRĂRII CONDUCTOMETRICE A UNEI SOLUȚII DE SARE DE THORIU CU $Na_2RAc_2$ T = 0,00709

Proba 1. Conținutul în grame Th al soluției, $m$ = 0,0188 g

| ml soluție $Na_2RAc_2$ consumată | R' | $1/R' \cdot 10^5$ | ml soluție $Na_2RAc_2$ consumată | R' | $1/R' \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 6,65·100 Ω | 150 | 10 | 8,40·100 Ω | 119 |
| 1 | 6 94·100 Ω | 144 | 12 | 7,25·100 Ω | 138 |
| 2 | 7,25·100 Ω | 138 | 14 | 6,29·100 Ω | 159 |
| 4 | 7,94·100 Ω | 126 | 16 | 3,68·100 Ω | 176 |
| 6 | 8,85·100 Ω | 113 | 18 | 5,08·100 Ω | 197 |
| 8 | 9,09·100 Ω | 110 | | | |

Proba 2. Conținutul în grame Th al soluției, $m$ = 0,0367

| ml soluție $Na_2RAc_2$ | R' | $1/R' \cdot 10^5$ | ml soluție $Na_2RAc_2$ | R' | $1/R' \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,48·100 Ω | 223 | 14 | 6,94·100 Ω | 144 |
| 2 | 4,76·100 Ω | 210 | 16 | 7,14·100 Ω | 140 |
| 4 | 5,00·100 Ω | 200 | 18 | 6,80·100 Ω | 147 |
| 6 | 5,32·100 Ω | 188 | 20 | 5,98·100 Ω | 167 |
| 8 | 5,62·100 Ω | 178 | 22 | 5,35·100 Ω | 187 |
| 10 | 6,02·100 Ω | 166 | 24 | 4,81·100 Ω | 208 |
| 12 | 6,49·100 Ω | 154 | | | |

R = —HN—$C_6H_4$—$CH_2$—$C_6H_4$—NH—; Ac = —$CH_2COO^-$; R' = rezistența

**Tabelul 5**

REZULTATELE TITRĂRII CONDUCTOMETRICE A UNEI SOLUȚII DE $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ (1 ml. SOLUȚIE = 0,00094 g Th) UTILIZÎND CA REACTIV O SOLUȚIE APOASĂ DE $Na_2RAc_2$, T = 0,00709

| Proba | ml soluție probă | Th conținut în probă, | | Reactiv consumat pînă la echivalență | | Conținut Th determinat conductometric | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | % | ml | g | g | % |
| 1 | 20 | 0,0188 | 42,02 | 8,2 | 0,0581 | 0,01877 | 41,96 |
| 2 | 40 | 0,0376 | 42,02 | 16,4 | 0,1163 | 0,0376 | 42,03 |

Încercări preliminare arată că sarea acestui acid, $Na_2RAc_2$, poate fi folosită ca reactiv în analiza chimică cantitativă (gravimetrică, conductometrică, colorimetrică etc.). De exemplu, prin titrarea conductometrică a unei soluții de $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ cu conținut cunoscut de Th (1 ml soluție = 0,00094 g Th), cu o soluție apoasă de $Na_2RAc_2$ M/500 (1 ml soluție = = 0,00709 g $Na_2RAc_2$), au putut fi obținute rezultate perfect concordante (fig. 3; tabelele 4—5).

**Bibliografie**


1. MACAROVICI GH. C. și CHIȘ, E. Rev. Roum. Chim. **19**, 1974, p. 1885
2. SCHWARZENBACH, G., WILLI, A. și BACH. O. Helv. Chim. Acta **30**, 1974, p. 1303
3. SCHWARZENBACH. G., WILLI. A. și BACH, O. Helv. Chim. Acta, **30**, 1974, p. 1316
4. SCHWARZENBACH, G. și ACKERMANN, A. Helv. Chim. Acta, **31**, 1948, p. 1029
5. CHABEREK, S. și MARTELL, A. E. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5052
6. CHABEREK, S. și MARTELL, A. E. J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 6228
7. COURTNEY, C., CHABEREK, S. și MARTELL, A. E. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1953, p. 4814.


* * *

ADRIAN STOICA
SERGIU RAȘEEV

# Reacțiile de transformare a *n*-heptanului pe catalizatori de platină bifuncționali

D.C. 665.656.4 : 665.644.4

**The experimental results and conclusions obtained from intensifying the conversions of paraffin hydrocarbons to aromatic hydrocarbons by hydrocyclization reactions in the presence of bifunctional catalysts are presented. This reaction is one of the main directions to improve the catalytic reforming processes. The authors have pointed out the formation of $C_7$ unsaturated hydrocarbons.**

Intensificarea transformării hidrocarburilor parafinice în hidrocarburi aromatice, prin reacții de dehidrociclizare, constituie una dintre direcțiile principale de ameliorare a proceselor de reformare catalitică.

Uzual, sub denumirea de dehidrociclizare se înțelege formarea hidrocarburilor aromatice din hidrocarburi parafinice; conversia hidrocarburilor parafinice în alchilciclopentani este, însă, tot o reacție de dehidrociclizare. În mod convențional, Kazansky și Liberman numesc aceste reacții dehidrociclizări $C_6$ și, respectiv, $C_5$ [2].

Reacțiile de acest tip sînt catalizate atît de metal, cît și de funcția acidă a catalizatorului; Steiner [9] admite participarea metalului la etapa de dehidrogenare și a funcției acide în etapa de ciclizare și izomerizare.

Se disting următoarele etape [5]:

— dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice în hidrocarburi olefinice;

— ciclizarea hidrocarburilor olefinice la naftene (cicluri de 5 sau 6 atomi de carbon, cele cu 5 izomerizîndu-se în cicluri cu 6 atomi);

— dehidrogenarea naftenelor cu ciclu de 6 atomi de carbon la hidrocarburi aromatice.

Mecanismul reacțiilor de ciclizare și dehidrociclizare suscită un viu interes și în prezent. În 1948, Kazansky și colaboratorii [2] acceptau ca etapă intermediară numai formarea cicloalcanilor $C_6$.

În 1963, Sinfelt și Rohrer [8] considerau ca primă etapă pe catalizatorii bifuncționali Pt — $Al_2O_3$ dehidrogenarea la olefine, care prin ciclizare dau cicloalcani $C_6$ și, în final, prin dehidrogenare, hidrocarburi aromatice.

Încă din anul 1955, Hettinger [1] indica posibilitatea formării ca intermediari a alchilciclopentanilor. Acest mecanism a fost demonstrat și de Kazansky și alții [3] pe catalizatori cu 0,6% Pt pe suport de γ-alumină.

Diferite aspecte ale problemei dehidrogenării hidrocarburilor alcanice pe catalizatori de platină sînt examinate și în alte lucrări [3, 5, 7, 9].

Acest articol își propune să prezinte unele aspecte experimentale ale dehidrociclizării *n*-heptanului.

## Metoda experimentală

*Materiale.* S-au folosit următoarele materiale: *n*-heptan cu puritate 98,9% gr (determinată prin cromatografie în faza gazoasă), ceilalți componenți fiind: *n*-hexan 0,024%, 2 MH + 3,3 DMP 0,356%, 3 MH + +2,3 DMP 0,683%;

— hidrogen cu puritate 99,9% gr, uscat;

— catalizator Sinclair — Baker RD 150 C conținînd 0,354% gr Pt. Înainte de folosire, acest catalizator a fost sfărîmat, sitat, folosindu-se particule cuprinse între 0,150 și 0,630 mm (100 — 25 mesh).

*Aparatura.* Reacția de transformare a *n*-heptanului a fost condusă în instalația micropilot prezentată în figura 1. Condițiile de operare au fost: presiunea 25 kg/cm², viteza volumară cuprinsă între 1,93 și 196,3 g/gh și raportul molar hidrogen/hidrocarbură 6/1. Temperatura de reacție a fost de 499—500°C și era măsurată cu 4 termocupluri.

Hidrocarbura amestecată cu hidrogenul a fost preîncălzită și trecută de sus în jos prin catalizatorul așezat în strat fix. Efluentul de la reactor a intrat într-un separator de înaltă presiune, unde gazele bogate în hidrogen au fost separate. Amestecul de hidrocarburi a trecut în continuare în vasul de joasă presiune, unde $C_4$, $C_5$ și produsele gazoase mai ușoare au fost extrase, măsurate și analizate,

Produsul lichid a fost și el colectat, cîntărit și analizat.

*Analize.* Analizele de hidrocarburi au fost efectuate cu ajutorul unui cromatograf cu detector de ionizare cu flacără tip PERKIN-ELMER F 7 (avînd o coloană lungă de 5 m, cu diametrul interior de 3 mm, umplută cu 20% bis-2-metoxietiladipat și 80% dietilhexilsebacinat, impregnate pe suport Cromosorb W) și un spectrofotometru Leitz Wetzlar model III G (cu ajutorul căruia s-au identificat hidrocarburile nesaturate).

## Rezultate obținute

Experiențele au fost efectuate în condițiile medii de lucru ale instalațiilor industriale (temperaturi de 499—500°C și presiunea de 25 kg/cm²).

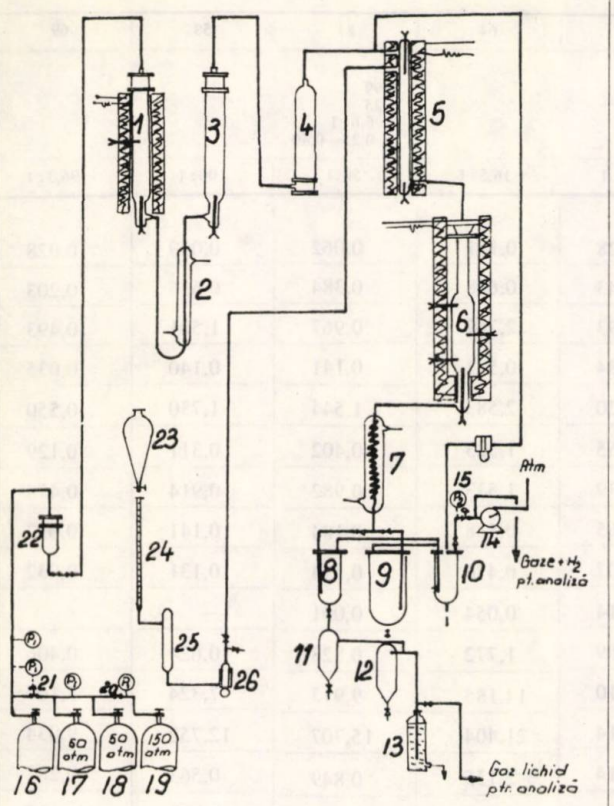



Fig. 1. Schema instalației-pilot:

*1* — Vas cu catalizator de paladiu; *2* — Răcitor pentru hidrogen; *3, 4* — Vase cu uscare a hidrogenului; *5* — Evaporator și amestecător al materiei prime cu hidrogenul; *6* — Reactor; *7* — Răcitor al efluentului de reactor; *8, 9* — Vase separatoare de înaltă presiune; *10* — Vas separator de înaltă presiune, cu răcire mai puternică; *11, 12,* — Vase separatoare de joasă presiune; *13* — Vas de destindere de la presiunea de lucru la presiunea atmosferică; *14* — Contoar de înregistrare a gazelor și hidrogenului; *15* — Regulator cu ventil pentru menținerea presiunii în sistem; *16* — Tub de hidrogen pentru alimentarea instalației pilot; *17, 18* — Tuburi de hidrogen pentru alimentare la presiune constantă; *19* — Tub de hidrogen; *20* — Ventil manual pentru alimentarea cu hidrogen; *21* — Regulator de presiune; *22* — Vas umplut cu vată hidrofilă pentru reținerea impurităților; *23* — Pîlnie pentru produs; *24* — Biuretă pentru alimentarea pompei și stabilirea debitului; *25* — Vas de uscare cu alumină și silicagel; *26* — Pompă de dozare.

În cadrul acestor experiențe au fost variate viteza volumară, raportul hidrogen/hidrocarbură, datele geometrice ale reactorului și granulația catalizatorului.

În toate cazurile s-a avut grijă să se respecte condițiile prescrise de Schwartz—Smith [6] și Keulemans [4] pentru asigurarea regimului de curgere piston; raportul minimum între diametrul reactorului și diametrul granulelor 32 și o înălțime a stratului mai mare decît 10 diametre ale granulelor de catalizator folosite.

De asemenea, s-a verificat experimental transmisia căldurii de la peretele reactorului pînă în centru, folosindu-se un reactor cu diametrul interior de 70 mm, măsurîndu-se temperatura cu două termocupluri (unul în centrul reactorului și altul pe peretele interior). Pentru acest tip de reactor, în condițiile de lucru menționate, s-a constatat o diferență de temperatură de 2—4°C.

S-a studiat, în primul rînd, influența vitezei volumare asupra conversiei *n*-heptanului. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele obținute pe un reactor cu diametrul de 22 mm.

Odată cu creșterea vitezei volumare, ceilalți parametri rămînînd neschimbați, s-au constatat următoarele:

— scăderea conversiei *n*-heptanului în diverse produse de reacție;

— scăderea cantității de hidrocarburi aromatice;

— creșterea cantității de hidrocarburi cicloalcanice pînă la viteza volumară de 100:1 g/g·h și apoi scăderea ei;

— creșterea cantității de hidrocarburi nesaturate;

— creșterea raportului de hidrocarburi nesaturate/hidrocarburi aromatice;

— a fost identificată prezența cicloheptanului la viteza volumară de 16,4:1 g/g·h;

— randamentul de cicloalcani în raport cu suma $R_0 + R_a$ are o valoare maximă la un $R_0 + R_a$ de 12,5.

Variația raportului randament hidrocarburi nesaturate/randament hidrocarburi aromatice în funcție de suma lor (randament hidrocarburi nesaturate + randament hidrocarburi aromatice) este arătată în figura 2.

Curbele ce redau randamentele hidrocarburilor nesaturate și aromatice, ca o funcție de viteză volumară, pot fi urmărite în figura 3.

În prima parte a tabelului 2 este dată influența raportului hidrogen/hidrocarbură. Se constată că pe măsură ce acest raport crește, scade cantitatea de hidrocarburi nesaturate. La viteza volumară de 16,4:1 g/gh se constată prezența unor cantități mici de cicloheptan.

Randamentul de hidrocarburi nesaturate $C_7$ este influențat și de granulația catalizatorului. În aceleași condiții de reacție, la mărirea dimensiunii granulelor de catalizator, randamentul de hidrocarburi nesaturate $C_7$ este minim la o granulație cuprinsă între 0,25 și 0,4 mm, ca apoi să crească cu mărirea dimensiunii granulei de catalizator (tabelul 3 și fig. 4).

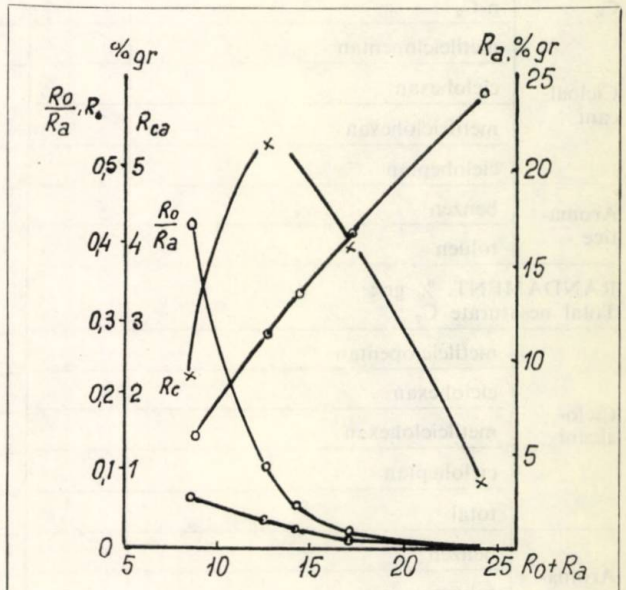



Fig. 2. Randamentele produșilor de dehidrogenare a *n*-heptanului:

$R_0$ — randament hidrocarburi nesaturate, $R_a$ — randament hidrocarburi aromatice și relația lor $\frac{R_0}{R_a}$, $R_{ca}$ — randament hidrocarburi cicloalcanice în raport cu $R_0 + R_a$.

Tabelul 1

| PROBA | | | | 17 | 64 | 81 | 58 | 69 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CONDIŢII DE LUCRU: T °C; P, kg/cm²; $H_2$/Hc mol/mol; Diam. gran. cataliz., mm; | | | | | | 499<br>25<br>6,6:1<br>0,25—0,40 | | |
| Viteza volum., g/g·h; | | | | 1,93:1 | 16,5:1 | 50:1 | 100:1 | 196,3:1 |
| CONVERSIA, % gr: $C_1$ — metan | | | | 0,228 | 0,141 | 0,062 | 0,099 | 0,028 |
| $C_2$ — etan | | | | 2,043 | 0,608 | 0,384 | 0,656 | 0,203 |
| $C_3$ — propan | | | | 7,593 | 2,267 | 0,967 | 1,501 | 0,493 |
| $C_4$ | 2-metilpropan | | | 6,034 | 0,581 | 0,141 | 0,140 | 0,035 |
| | 2,2-dimetilpropan + $nC_4$ | | | 15,920 | 2,583 | 1,544 | 1,730 | 0,550 |
| $C_5$ | 2-metilbutan | | | 4,965 | 1,323 | 0,402 | 0,311 | 0,129 |
| | n-$C_5$ | | | 10,039 | 1,533 | 0,982 | 0,914 | 0,478 |
| $C_6$ | 2-MP + 2,3-DMB | | | 1,865 | 0,588 | 0,184 | 0,141 | 0,052 |
| | 3-MP | | | 1,207 | 0,476 | 0,134 | 0,131 | 0,032 |
| | 2,2-DMB | | | 0,414 | 0,054 | 0,001 | — | — |
| | n-$C_6$ | | | 1,569 | 1,772 | 0,828 | 0,624 | 0,406 |
| $C_7$ | *i*$C_7$ | 2-MH + 3,3-DMP | | 3,810 | 14,185 | 9,913 | 7,324 | 5,107 |
| | | 3-MH + 2,3-DMP | | 5,414 | 21,404 | 15,707 | 12,752 | 9,034 |
| | | 2,2-DMP + 2,4-DMP | | 0,914 | 2,135 | 0,849 | 0,563 | 0,287 |
| | *n*-$C_7$ | | | 3,732 | 36,948 | 60,477 | 67,099 | 81,126 |
| | Nesaturate $C_7$ | *cis*-trans-heptenă-3 | | — | 0,114 | 0,039 | 0,155 | 0,154 |
| | | *trans*-heptenă-2 | | — | 0,045 | 0,075 | 0,053 | 0,047 |
| | | *cis*-heptenă-2 | | — | 0,092 | 0,160 | 0 175 | 0,129 |
| | | *i*-heptenă | | — | — | 0,059 | 0,033 | 0,138 |
| | | total nesaturate $C_7$ | | — | 0,251 | 0,333 | 0,416 | 0,468 |
| $C_8$ | n-$C_8$ | | | — | 0,017 | 0,010 | — | — |
| Cicloalcani | metilciclopentan | | | 0,172 | 0,220 | 0,125 | 0,084 | 0,066 |
| | ciclohexan | | | 0,621 | 2,030 | 1,080 | 0,970 | — |
| | metilciclohexan | | | — | 0,273 | 0,483 | 0,694 | 0,374 |
| | cicloheptan | | | — | 0,0004 | — | — | — |
| Aromatice | benzen | | | 0,397 | 0,119 | 0,011 | 0,030 | 0,026 |
| | toluen | | | 22,775 | 10,415 | 5,276 | 3,780 | 1,084 |
| RANDAMENT, % gr.: Total nesaturate $C_7$ | | | | — | 0,398 | 0,843 | 1,265 | 2,480 |
| Cicloalcani | metilciclopentan | | | 0,179 | 0,349 | 0,316 | 0,255 | 0,350 |
| | ciclohexan | | | 0,645 | 3,180 | 2,730 | 2,950 | — |
| | metilciclohexan | | | — | 0,432 | 1,224 | 2,110 | 1,970 |
| | cicloheptan | | | — | 0,000635 | — | — | — |
| | total | | | 0,824 | 3,961635 | 4,270 | 5,315 | 2,320 |
| Aromatice | benzen | | | 0,413 | 0,189 | 0,0278 | 0,091 | 0,138 |
| | toluen | | | 23,65 | 16,50 | 13,35 | 11,50 | 5,75 |
| | benzen + toluen | | | 24,063 | 16,689 | 13,3778 | 11,591 | 5,888 |
| Nesaturate $C_7$/benzen + toluen | | | | 0 | 0,0238 | 0,063 | 0,109 | 0,421 |
| $R_o + R_a$ | | | | 24,063 | 17,087 | 14,2208 | 12,856 | 8,368 |
| $R_o + R_a + R_{ca}$ | | | | 24,708 | 21,049 | 18,4908 | 18,171 | 10,688 |

**Tabelul 2**

| PROBA | | | 66 | 64 | 65 |
|---|---|---|---|---|---|
| CONDIȚII DE LUCRU: | | | | | |
| T, °C; | | | 499 | | |
| P, kg/cm²; | | | 25 | | |
| Viteză volumară, g/g·h; | | | 16,5 : 1 | | |
| Diam. granule cataliz., mm.; | | | 0,25 — 0,40 | | |
| $H_2$/Hc, mol/mol.; | | | 4 | 6,7 | 8 |
| CONVERSIA,% gr.: | | | | | |
| $C_1$ — metan | | | 0,234 | 0,141 | 0,157 |
| $C_2$ — etan | | | 1,106 | 0,608 | 0,800 |
| $C_3$ — propan | | | 2,622 | 2,267 | 2,046 |
| $C_4$ | 2-metilpropan | | 0,913 | 0,581 | 0,608 |
| $C_4$ | 2,2-dimetilpropan + + n-$C_4$ | | 2,392 | 2,583 | 2,385 |
| $C_5$ | 2-metilbutan | | 2,079 | 1,323 | 1,386 |
| $C_5$ | n-$C_5$ | | 1,352 | 1,538 | 1,438 |
| $C_6$ | 2-MP + 2,3-DMB | | 0,665 | 0,588 | 0,622 |
| $C_6$ | 3-MP | | 0,489 | 0,476 | 0,483 |
| $C_6$ | 2, 2-DMB | | 0,084 | 0,054 | 0,041 |
| $C_6$ | n-$C_6$ | | 0,943 | 1,772 | 1,136 |
| $C_7$ | *i*-$C_7$ | 2-MH + 3,3-DMP | 16,104 | 14,185 | 14,933 |
| $C_7$ | *i*-$C_7$ | 3-MH + 2,3-DMP | 24,807 | 21,404 | 22,419 |
| $C_7$ | *i*-$C_7$ | 2,2-DMP + 2,4-DMP | 2,974 | 2,135 | 2,440 |
| $C_7$ | n-$C_7$ | | 28,276 | 36,948 | 35,339 |
| $C_7$ | Nesaturate $C_7$ | *cis-trans*-heptenă-3 | 0,107 | 0,114 | 0,090 |
| $C_7$ | Nesaturate $C_7$ | *trans*-heptenă-2 | 0,051 | 0,045 | 0,045 |
| $C_7$ | Nesaturate $C_7$ | *cis*-heptenă-2 | 0,085 | 0,092 | 0,092 |
| $C_7$ | Nesaturate $C_7$ | *i*-heptenă | 0,074 | — | — |
| $C_7$ | Nesaturate $C_7$ | total nesaturate $C_7$ | 0,317 | 0,251 | 0,227 |
| $C_8$ | n-$C_8$ | | 0,032 | 0,017 | 0,020 |
| Cicloalcalini | metilciclopentan | | 0,197 | 0,220 | 0,181 |
| Cicloalcalini | ciclohexan | | 2,657 | 2,030 | 2,142 |
| Cicloalcalini | metilciclohexan | | 0,243 | 0,273 | 0,257 |
| Cicloalcalini | cicloheptan | | 0,018 | 0,0004 | 0,001 |
| Aromatice | benzen | | 0,118 | 0,118 | 0,122 |
| Aromatice | toluen | | 11,122 | 10,415 | 10,721 |
| RANDAMENT, % gr: Total nesaturate $C_7$ | | | 0,441 | 0,349 | 0,316 |
| Aromatice | benzen | | | | |
| Aromatice | toluen | | | | |
| Aromatice | total | | | | |
| nesaturate $C_7$/ benzen + toluen | | | | | |

**Tabelul 3**

| 42 | 43 | 81 | 41 |
|---|---|---|---|
| | 500 | | |
| | 25 | | |
| | 49,3 : 1 | | |
| întregi | 0,4—0,65 | 0,25—0,4 | 0,17—0,25 |
| | 6,6 : 1 | | |
| 0,158 | 0,136 | 0,062 | 0,134 |
| 0,750 | 0,672 | 0,384 | 0,720 |
| 2,117 | 2,010 | 0,967 | 1,882 |
| 0,361 | 0,218 | 0,141 | 0,236 |
| 2,438 | 2,041 | 1,544 | 2,150 |
| 0,620 | 0,498 | 0,402 | 0,475 |
| 1,250 | 0,788 | 0,982 | 1,004 |
| 0,365 | 0,257 | 0,184 | 0,085 |
| 0,285 | 0,228 | 0,134 | 0,125 |
| 0,036 | — | 0,001 | 0,006 |
| 1,118 | 1,092 | 0,828 | 0,652 |
| 6,408 | 9,063 | 9,913 | 9,143 |
| 10,869 | 14,321 | 15,707 | 15,960 |
| 0,750 | 0,824 | 0,849 | 0,845 |
| 64,965 | 59,363 | 60,477 | 58,635 |
| 0,356 | 0,261 | 0,039 | 0,325 |
| 0,040 | 0,057 | 0,075 | 0,063 |
| 0,135 | 0,123 | 0,160 | 0,120 |
| 0,055 | — | 0,059 | 0,058 |
| 0,586 | 0,441 | 0,333 | 0,576 |
| 0,292 | 0,186 | 0,010 | 0,246 |
| 0,117 | 0,151 | 0,125 | 0,104 |
| — | 0,862 | 1,080 | 1,202 |
| 0,597 | 0,537 | 0,483 | 0,514 |
| — | — | — | — |
| 0,098 | — | 0,011 | — |
| 5,736 | 6,189 | 5,276 | 5,151 |
| 1,67 | 1,085 | 0,843 | 1,395 |
| 0,279 | — | 0,0278 | — |
| 16,35 | 15,2 | 13,35 | 12,5 |
| 16,629 | 15,2 | 13,3778 | 12,5 |
| | | 0,063 | |

Tabelul 4

| PROBA | | | 50 | 56 | 55 | 64 | 59 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CONDIȚII DE LUCRU: | | | | | | | |
| T. °C; | | | | | 500 | | |
| P, kg/cm²; | | | | | 25 | | |
| Viteza volumară, g/g·h; | | | | | 16,5 : 1 | | |
| $H_2$/Hc, mol/mol; | | | | | 6,7 : 1 | | |
| (d) Diam. granule cataliz. mm; | | | | | 0,25—0,40 | | |
| Cant. cataliz., g; | | | | | 30 | | |
| Raport H/d (0,325) (D) — diam. react., mm; | | | 70 | 50 | 40 | 22 | 16 |
| (H) — înălț. strat, mm; | | | | | | | |
| Raport H/D; | | | 0,148 | 0,408 | 0,800 | 4,80 | 12,45 |
| CONVERSIA, % gr.: $C_1$ — metan | | | 0,158 | 0,222 | 0,155 | 0,141 | 0,259 |
| $C_2$ — etan | | | 0,988 | 1,773 | 0,910 | 0,608 | 1,197 |
| $C_3$ — propan | | | 2,214 | 3,649 | 2,451 | 2,267 | 1,292 |
| $C_4$ | 2-metilpropan | | 1,326 | 0,996 | 1,227 | 0,581 | 0,808 |
| | 2,2-dimetilpropan + $nC_4$ | | 2,185 | 2,701 | 2,787 | 2,583 | 3,261 |
| $C_5$ | 2-metilbutan | | 1,368 | 1,212 | 1,159 | 1,323 | 1,567 |
| | n-$C_5$ | | 1,030 | 0,814 | 1,608 | 1,538 | 1,591 |
| $C_6$ | 2-MP + 2,3-DMB | | 0,438 | 0,658 | 0,518 | 0,588 | 0,535 |
| | 3-MP | | 0,324 | 0,519 | 0,484 | 0,476 | 0,500 |
| | 2,2-DMB | | 0,114 | 0,079 | 0,051 | 0,054 | 0,034 |
| | n-$C_6$ | | 0,506 | 1,010 | 1,180 | 1,772 | 0,993 |
| $C_7$ | *i*-$C_7$ | 2-MH + 3,3-DMP | 5,457 | 13,963 | 14,102 | 14,185 | 15,125 |
| | | 3-MH + 2,3-DMP | 8,456 | 20,801 | 21,020 | 22,599 | 16,627 |
| | | 2,2-DMP + 2,4-DMP | 0,872 | 2,309 | 2,063 | 2,135 | 2,405 |
| | *n*-$C_7$ | | 68,755 | 39,274 | 38,342 | 36,948 | 36,031 |
| | Nesaturate $C_7$ | *cis-trans*-heptenă-3 | | 0,093 | 0,138 | 0,114 | 0,080 |
| | | *trans*-heptenă-2 | 0,164 | 0,042 | 0,063 | 0,045 | 0,026 |
| | | *cis*-heptenă-2 | | 0,072 | 0,075 | 0,092 | 0,070 |
| | | *i*-heptenă | — | — | — | — | — |
| | | total nesaturate | 0,164 | 0,207 | 0,276 | 0,251 | 0,176 |
| $C_8$ | *n*-$C_8$ | | 0,352 | — | — | 0,017 | — |
| Cicloalcani | metilciclopentan | | 0,068 | 0,210 | 0,233 | 0,221 | 0,174 |
| | ciclohexan | | 0,002 | 0,406 | 0,695 | 2,030 | 2,276 |
| | metilciclohexan | | 0,156 | 0,288 | 0,945 | 0,273 | 0,214 |
| | cicloheptan | | — | — | — | 0,0004 | — |
| Aromatice | benzen | | 0,113 | 0,088 | — | 0,110 | 0,087 |
| | toluen | | 3,878 | 8,836 | 9,462 | 10,451 | 8,796 |
| RANDAMENT, % gr: Total nesaturate $C_7$ | | | 0,525 | 0,341 | 0,448 | 0,398 | 0,275 |
| Aromatice | benzen | | 0,357 | 0,1450 | — | 0,188 | 0,136 |
| | toluen | | 12,400 | 14,670 | 15,35 | 16,600 | 13,700 |
| | total | | 12,757 | 14,815 | 15,35 | 16,788 | 13,836 |

**Tabelul 5**

| 67 | 63 | 61 | 64 |
|---|---|---|---|
| | 500<br>25<br>16,5 : 1<br>6,5 : 1<br>0,25—0,40<br>— | | |
| 32,6 | 108,2 | 215 | 323 |
| | 22 | | |
| 10,6 | 35,2 | 70,3 | 105,5 |
| | | | |
| 0,209 | 0,204 | 0,334 | 0,141 |
| 1,453 | 0,874 | 1,323 | 0,608 |
| 3,316 | 2,523 | 3,584 | 2,267 |
| 0,755 | 0,540 | 0,534 | 0,581 |
| 4,342 | 3,225 | 3,437 | 2,583 |
| 1,584 | 1,28 | 1,083 | 1,323 |
| 2,441 | 2,056 | 1,651 | 1,538 |
| 0,714 | 0,696 | 0,563 | 0,588 |
| 0,612 | 0,482 | 0,497 | 0,476 |
| 0,046 | 0,056 | 0,040 | 0,054 |
| 1,584 | 1,638 | 1,414 | 1,772 |
| 10,648 | 12,854 | 12,644 | 14,185 |
| 19,877 | 19,877 | 19,438 | 21,404 |
| 1,789 | 2,004 | 1,714 | 2,135 |
| 41,985 | 38,066 | 38,604 | 36,948 |
| 0,108 | 0,120 | 0,080 | 0,114 |
| 0,044 | 0,036 | 0,048 | 0,045 |
| 0,087 | 0,075 | 0,083 | 0,092 |
| — | — | — | — |
| 0,239 | 0,231 | 0,211 | 0,251 |
| — | 0,021 | — | 0,017 |
| 0,225 | 0,275 | 0,209 | 0,220 |
| 1,432 | 1,640 | 2,395 | 2,030 |
| 0,362 | 0,340 | 0,332 | 0,273 |
| — | — | — | 0,0004 |
| 0,123 | 0,168 | 0,172 | 0,119 |
| 9,522 | 10,819 | 9,769 | 10,451 |
| 0,411 | 0,373 | 0,344 | 0,398 |
| 0,180 | 0,271 | 0,280 | 0,1885 |
| 13,950 | 17,500 | 15,900 | 16,550 |
| 15,150 | 17,771 | 16,180 | 16,7385 |

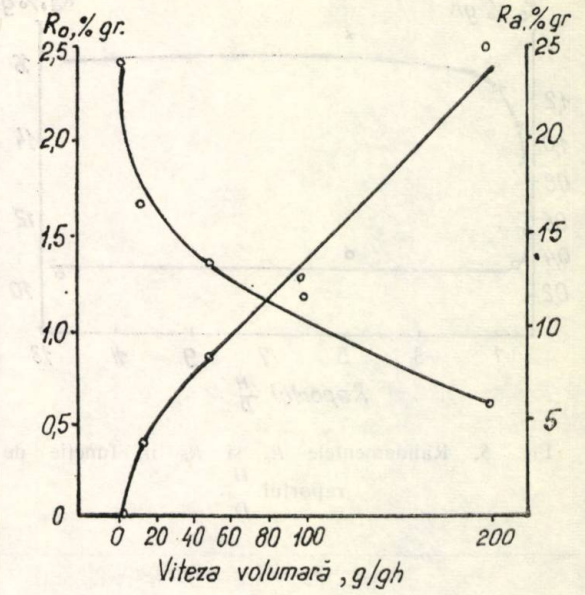



Fig. 3. Variația randamentelor $R_0$ și $R_a$, funcție de viteza volumară.

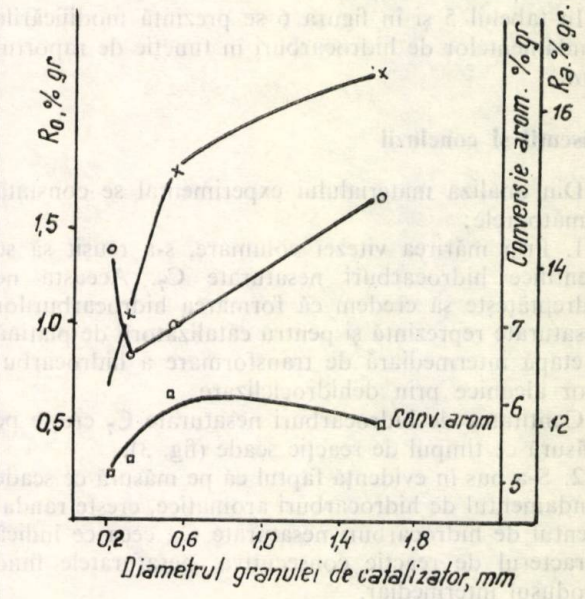



Fig. 4. Curbele randamentelor $R_0$ și $R_a$, a conversiei hidrocarburilor aromatice în funcție de diametrul granulei catalizatorului.

Randamentul de hidrocarburi aromatice crește cu diametrul granulei de catalizator după curba prezentată în figura 4. Conversia aromatelor trece printr-un maxim la o granulație cuprinsă între 0,6 și 0,8 mm.

Cu toate că asemenea date nu sînt extrapolabile la scară industrială, prezintă utilitate cunoașterea modului în care variază în condițiile reactorului de laborator randamentele acestor hidrocarburi, în funcție de raportul $H/D$ (înălțimea stratului de catalizator față de diametrul reactorului) și $H/d$ (înălțimea stratului de catalizator față de diametrul granulei de catalizator).

Din tabelul 4 și figura 5 se constată că randamentul de aromate trece printr-un maxim la un raport $H/D$

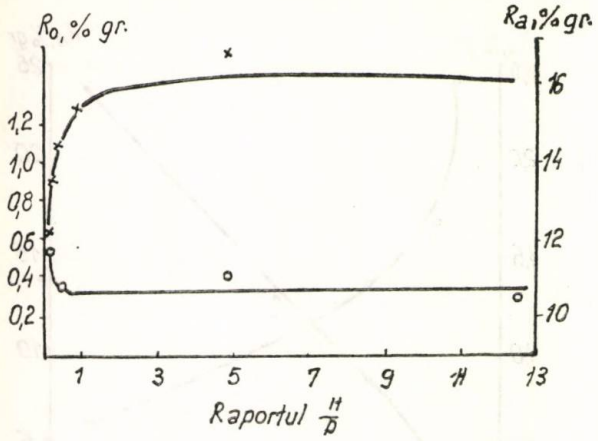



Fig. 5. Randamentele $R_0$ și $R_a$ în funcție de raportul $\frac{H}{D}$.

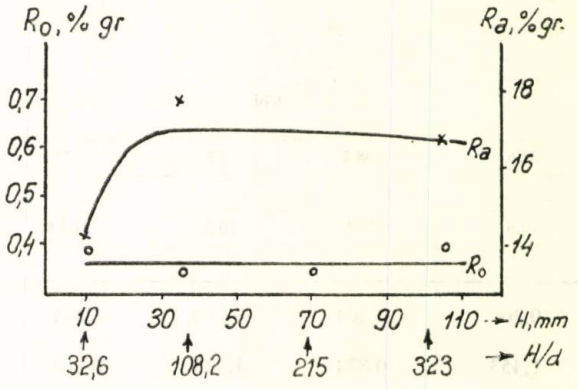



Fig. 6. $R_0$ și $R_a$ în raport cu înălțimea stratului de catalizator, exprimat prin $H/d$.

cuprins între 3 și 6, pe cînd cel al hidrocarburilor nesaturate $C_7$, de la un raport $H/D$ mai mare de 1 rămîne practic constant.

În tabelul 5 și în figura 6 se prezintă modificările randamentelor de hidrocarburi în funcție de raportul $H/d$.

**Discuții și concluzii**

Din analiza materialului experimental se constată următoarele:

1. Prin mărirea vitezei volumare, s-a reușit să se identifice hidrocarburi nesaturate $C_7$. Aceasta ne îndreptățește să credem că formarea hidrocarburilor nesaturate reprezintă și pentru catalizatorii de platină o etapă intermediară de transformare a hidrocarburilor alcanice prin dehidrociclizare.

Cantitatea de hidrocarburi nesaturate $C_7$ crește pe măsură ce timpul de reacție scade (fig. 3).

2. S-a pus în evidență faptul că pe măsură ce scade randamentul de hidrocarburi aromatice, crește randamentul de hidrocarburi nesaturate $C_7$, ceea ce indică caracterul de reacție consecutivă, nesaturatele fiind produsul intermediar.

Reducerea gradului de transformare a *n*-heptanului în produse de dehidrogenare este însoțită de creșterea raportului de hidrocarburi nesaturate $C_7$/hidrocarburi aromatice (tabelul 1).

Se confirmă, de asemenea, raționamentul lui Skarcenko [7] care arată că hidrocarburile nesaturate apar ca produse intermediare ale aromatizării hidrocarburilor parafinice, indiferent de compoziția chimică și de metoda de preparare a catalizatorilor.

3. Formarea hidrocarburilor cicloalcanice $C_5$ la reacția de transformare pe care o încearcă *n*-$C_7$ este destul de mică; se pare că se formează o cantitate mică de aromate prin intermediul cicloalcani la $C_5$.

4. Apariția cicloheptanului indică posibilitatea formării lui prin ciclizarea olefinei formată într-o primă etapă. Se pare că ciclizarea hidrocarburilor alcanice în cicluri de cinci sau șase atomi de carbon nu constituie singura cale posibilă de formare a hidrocarburilor aromatice.

Este de presupus că proporțiile de cicluri de 5,6 și 7 atomi de carbon și, eventual, și cu un alt număr de atomi este în funcție de valorile parametrilor termodinamici.

Cicloheptanul poate, prin dehidroizomerizare, să se transforme ușor în toluen, analog cu dehidroizomerizarea alchilciclopentanilor:

*n*-heptan ⇄ *n*-heptena ⇄ cicloheptan ⇄ toluen.

Fără discuție că pe această cale se pot transforma numai un număr limitat de molecule de *n*-heptan.

5. În condițiile reactoarelor de laborator, randamentele maxime de hidrocarburi aromatice la reacția de dehidrociclizare a *n*-heptanului se obțin la un domeniu al raportului $H/D$ cuprins între 3 și 6.

**Bibliografie**


1. HETTINGER, W. P. Ind. Eng. Chem., apr. 1955, p. 719–730.
2. KAZANSKY, B. A., și LIBERMAN, A. L. Advances in Scientific Knowledge concerning the catalytic activation of hydrocarbon in heterogeneons sistems, Congresul al 8-lea al petrolului, Moscova 1971, secția RP. 8.
3. KAZANSCKY, B. A. Izvestia Academii Nauk S.S.S.R., seria himiceskaia nr. 4 1971, p. 677—681.
4. KEULEMANS, A. I. Gas chromatography — Reinhold 1957;
5. MONTARNAL, R. Reformation Catalytique. Le Petrole Raffinage et Genie Chimique — P. Wuithier, I, p. 775—811.
6. SCHWARTZ, C. E. SMITH, J. M. Ind. Eng. Chem., 45, 1953, p. 1209—1218.
7. SKARCENKO, V. K. Uspehi Himii nr. 12, 1971, p. 2145—2173.
8. SINFELT, J. H. și ROHRER, S. C. J. Chem. Eng. 8, nr. 1, 1963, p. 109—111.
9. STEINER, H. Catalytik cyclization and aromatization of hydrocarbons in catalysis, Advances in Catalysis, P. Emmett 4, Reinhold 1956.

STANLEY KIRSCHNER **
CORIOLAN DRĂGULESCU
ANA MAURER
VLADIMIR TOPCIU
NICOLAE CSAKI

# Compuși coordinativi cu activitate potențial-antitumorală

## I. Complecși de platină și paladiu cu liganzi aminici*

D.C. 546.922–386:615.7

**A number of complexes of Pt(II) and Pd(II) of the cis-dichlorodiammine type with hydrazine and organic cyclic saturated amines have been preparated, characterized and tested in vitro and in vivo for their antitumour activity. Two of the complexes, one of Pt(II) and one of Pd(II), tested on E coli B rods, led to deformed cells like Methotrexate and exhibited a quite good antitumour activity against Ehrlich ascites in a preliminary stage, but were almost inactive against advanced Ehrlich ascites.**

Descoperirea acțiunii antitumorale a combinațiilor coordinative de platină de către R o s e n b e r g a trezit un interes deosebit față de acești compuși, întrucît ei reprezintă în prezent o nouă clasă de medicamente antitumorale [1, 2]. S-au întreprins astfel programe de sintetizare și de testare a unui număr mare de combinații complexe, în special de platină, în scopul elucidării caracteristicilor structurale și a proprietăților chimice care duc la activitatea biologică a acestor compuși [3—7]. S-au făcut, de asemenea, încercări de explicare a mecanismului de acțiune a reprezentantului de bază al acestei clase de medicamente, a *cis*-diclorodiaminoplatinei (II) [8—10]. Încercările clinice de tratare a tumorilor maligne cu acest compus au fost începute în S.U.A. din 1971 [11]. De atunci, sute de pacienți au fost tratați cu succes cu ajutorul acestui compus, cu toate că prezintă și anumite efecte secundare toxice. De asemenea, se testează pe scară clinică și alți complecși de platină ca *cis*-diclorobis (ciclopentilamino)platina [12, 13] și unul dintre complecșii albaștri de platină [11]. Interesul față de această clasă de compuși a crescut în mod considerabil, mai ales în ultimii trei ani, fapt dovedit cu ocazia celui de-al III-lea Simpozion internațional privind folosirea complecșilor de platină în terapia cancerului, care a avut loc în octombrie 1976 la Dallas (S.U.A.), unde s-au prezentat 63 lucrări asupra sintezei, testării și mecanismului de acțiune a complecșilor de platină [14]. În prezent, compușii cei mai promițători par a fi complecșii de platină de diamine ciclice saturate și diferiți anioni, ca sulfat, malonat etc. [15, 16], care conferă complexului solubilitate în apă.

În cadrul acestei lucrări autorii și-au propus să sintetizeze o serie de complecși de platină(II) și de paladiu(II), de tipul *cis*-diclorodiamino, conținînd drept liganzi aminici hidrazine sau amine ciclice saturate, pe care apoi să îi testeze în ceea ce privește acțiunea lor antitumorală, in vitro (prin testul de filamentare) și in vivo (față de unele tumori dezvoltate pe animale mici de experiență).

### Sinteza complecșilor

Complecșii de platină(II) și paladiu(II) cu hidrazină au mai fost obținuți de G o r e m k i n [17]; complecșii cu fenilhidrazină nu au fost semnalați în literatura de specialitate.

$$cis-[PtCl_2(NH_2\cdot NH_3)_2]Cl_2\cdot 2H_2O$$

La soluția conținînd $2\cdot10^{-3}$ moli diclorhidrat de hidrazină, în aproximativ 2,5 ml apă, se adaugă $10^{-3}$ moli tetracloroplatinat de potasiu. Soluția roșie obținută își modifică treptat culoarea în galben. Cristalele galbene formate, după o ședere de cîteva zile la temperatură ambiantă într-un pahar neacoperit, se separă prin filtrare, se spală cu apă, etanol și eter și se usucă în vid. (Randament 50%).

$$cis\text{-}[Cl_2Pd(NH_2\cdot NH_3)_2]Cl_2\cdot 2H_2O$$

Se obține în mod asemănător din soluția concentrată a diclorhidratului de hidrazină și a tetracloropaladatului de potasiu, în raport molar 10:1 (Randamentul față de paladiu: 65—70%).

$$[Cl_2PdNH_2\cdot NH_2]_n$$

La soluția de tetracloroplatinat de potasiu ($10^{-3}$ moli în 12 ml apă), se adaugă sub agitare și răcire soluția conținînd $2\cdot10^{-3}$ moli diclorhidrat de hidrazină și $2\cdot10^{-3}$ moli acetat de sodiu. Precipitatul format se filtrează după 15 min, se absoarbe bine, se spală cu alcool absolut și se usucă în vid. (Randament 68%).

* Această lucrare a fost executată în cadrul Programului de cercetare prin cooperare de schimb stabilit între Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, R. S. România și Fundația Națională de Științe a S.U.A. Partea de sinteză și de caracterizări de complecși a fost elaborată la Universitatea de Stat Wayne din Detroit, S.U.A., în cursul anului 1974; testarea unor compuși față de leucemia L 1210 s-a efectuat la National Cancer Institute, S.U.A., în 1974, iar testarea tuturor compușilor sintetizați față de tumoarea ascitogenă Ehrlich cît și realizarea testului de filamentare, la Institutul de medicină din Timișoara, în perioada 1975–1977.

** Wayne State University, Department of Chemistry, Detroit, S.U.A.

**Tabelul 1**

DATELE ANALITICE ŞI SOLUBILITATEA ÎN APĂ A COMPLECŞILOR DE Pt(II) şi Pd(II) CU HIDRAZINE

| Combinaţia complexă | Formula brută | % Pt(Pd) | | % Cl | | % N | | % H | | Solubilitatea în apă |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | găsit | calculat | găsit | calculat | găsit | calculat | găsit | calculat | |
| $[Cl_2Pt(NH_2\cdot NH_3)_2]Cl_2\cdot 2H_2O$* | $PtH_{10}N_4Cl_4\cdot 2H_2O$ | 44,16 | 44,44 | 33,00 | 32,30 | 13,0 | 12,76 | 3,02 | 3,21 | Solubil |
| $[Cl_2Pd(NH_2\cdot NH_3)_2]Cl_2\cdot 2H_2O$ | $PdH_{10}N_4Cl_4\cdot 2H_2O$ | 30,39 | 30,37 | 40,24 | 40,48 | 16,20 | 15,99 | 4,02 | 4,03 | Solubil dar se descompune în timp |
| $[Cl_2Pd(NH_2\cdot NH_2)]_n$ | $PdH_4N_2Cl_2$ | 51,00 | 50,83 | 34,05 | 33,86 | 13,04 | 13,38 | 1,86 | 1,93 | Insolubil |
| $[Cl_2Pt(NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)]_n$ | $PtC_6H_8N_2Cl_2$ | 51,23 | 52,15 | 19,13 | 18,95 | 7,30 | 7,48 | 2,25 | 2,16 | Slab solubil. |
| $[Cl_2Pd(NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_2]Cl_2$ | $PdC_{12}H_{16}N_4Cl_4$ | 23,07 | 22,81 | 30,15 | 30,40 | 11,95 | 12,01 | 4,01 | 3,89 | Se descompune în apă. |

*Cocristalizat cu urme de KCl.

*cis*-$[Cl_2Pt(NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)]_n$

$10^{-3}$ Moli tetracloroplatinat de potasiu se adaugă în stare solidă sub agitare la soluţia formată prin dizolvarea a $2\cdot 10^{-3}$ moli clorhidrat de fenilhidrazină în 5 ml apă, la o temperatură de aproximativ 5°C. Precipitarea începe după 2 ore. Precipitatul format se separă după 3 zile prin filtrare, se spală cu apă şi se usucă în vid, peste $P_4O_{10}$.

*cis*-$[Cl_2Pd(NH_2\cdot NH_3\cdot C_6H_5)_2Cl_2$

La soluţia conţinînd $10^{-3}$ moli $K_2PdCl_4$ în 10 ml apă se adaugă sub agitare şi răcire (10°C) $2\cdot 10^{-3}$ moli clorhidrat de fenilhidrazină în 5 ml apă, cînd se formează instantaneu un precipitat gelatinos. Mediul de reacţie se diluează la 20 ml, apoi se lasă în repaus o oră la o temperatură de 3—5°C, se filtrează şi se absoarbe bine. Precipitatul se spală cu 2 ml etanol şi se usucă în vid.

Datele analitice şi solubilitatea în apă a complecşilor hidrazinici sînt prezentate în tabelul 1.

Complecşii de platină cu aminele organice heterociclice, ca piperidina, morfolina, piperazina şi derivaţii acestora, se obţin în mod asemănător cu *cis*-diclorodipiridinoplatina (II), a cărei sinteză este descrisă în [18].

*cis*-$[Cl_2PtAm_2]$

unde Am = morfolină, piperidină, 4-metilpiperidină sau N-metilpiperazină.

La soluţia obţinută prin dizolvarea a $2\cdot 10^{-3}$ moli $K_2PtCl_4$ în 10—15 ml apă, răcită la 5—8°C, se picură, sub agitare, cantitatea de $4\cdot 10^{-3}$ moli amină, ca atare sau dizolvat în cantitatea minimă de apă. După cîteva minute începe să se formeze un precipitat galben. Agitarea se continuă timp de 30 min. Amestecul de reacţie se lasă în repaus, la temperatura de 3—5°C, la întuneric, timp de 24 de ore în cazul complexului cu morfolină şi 3—6 zile pentru ceilalţi compuşi, agitîndu-se din cînd în cînd. Precipitatul se separă prin filtrare, se spală cu cantităţi mici de apă distilată şi se usucă, mai întîi la aer, apoi în vid, peste $P_4O_{10}$

Complecşii, obţinuţi cu randamente de 80, 54, 32 respectiv 42%, sînt precipitate amorfe sau microcristaline galbene insolubile în apă, cu excepţia *cis*-dicloro-bis(N-metilpiperazino)platinei(II) şi formează emulsii stabile cu ulei de floarea-soarelui.

*cis*-$[Cl_2Pt(C_4H_{10}N_2)]_n\cdot n/2H_2O$

unde $C_4H_{10}N_2$ = piperazina, se obţine în condiţii asemănătoare, raportul dintre $K_2PtCl_4$ şi piperazină fiind de 1:1, cu randament de 90—95%.

*cis*-$[Cl_2PdAm_2]$

unde *Am* = morfolină, piperidină, 4-metilpiperidină şi 3-metilpiperidină, s-au obţinut în mod asemănător cu complecşii corespunzători de platină.

La soluţia de $K_2PdCl_4$ obţinută prin dizolvarea succesivă a 0,5 g clorură de potasiu şi $2\cdot 10^{-3}$ moli $PdCl_2$ în 5 ml apă fierbinte, diluare pînă la la 15—20 ml cu apă şi răcire la 5°C, se picură, sub agitare şi răcire, $4\cdot 10^{-3}$ moli amină, dizolvată în 1—2 ml apă (în cazul 3-metilpiperidinei soluţia acidulîndu-se cu cîteva picături de acid clorhidric diluat). Are loc astfel formarea unui precipitat maro (diverse nuanţe). Agitarea se continuă aproximativ 30 min, apoi se lasă în repaus 20—30 ore, la 5°C, în absenţa luminii, agitîndu-se din cînd în cînd. Complecşii se separă prin filtrare, se spală cu apă [diclorodimorfolinopaladiu (II) şi cu alcool şi eter] şi se usucă. Complecşii, insolubili în apă, se obţin cu randamentele de 96, 70, 95 respectiv 75%.

*cis*-$[Cl_2Pd(C_4H_{10}N_2)]_n\cdot nH_2O$

unde $C_4H_{10}N_2$ = piperazina, se obţine pornind de la raportul $K_2PdCl_4$ : piperazină = 1:1, cu randamente în jur de 98%. Complexul este insolubil în apă şi în solvenţii organici obişnuiţi (etanol, metanol, acetonă, cloroform, benzen, DMF, DMSO).

*cis*-$[Cl_2Pd(HAm)_2]Cl_2$ şi *cis*-$[Cl_2Pd(HAm')]Cl\cdot H_2O$

unde HAm = cationul de N-metilpiperaziniu, iar HAm' = cationul de N-metil-N'-aminopiperaziniu. Complecşii solubili în apă se obţin, pornind de la $K_2PdCl_4$ şi clorhidraţii aminelor respective, în raport molar 1:2, respectiv 1:1, în mod asemănător cu complecşii de paladiu trataţi anterior, cu randamente de aproximativ 70 respectiv 80%.

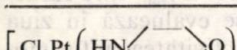
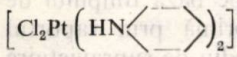
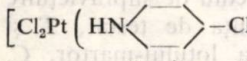
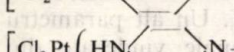
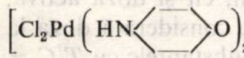
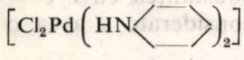
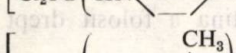
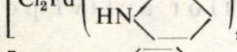
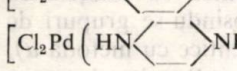
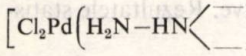
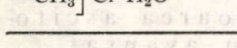
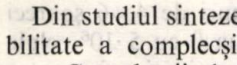
Datele analitice şi solubilităţile în apă ale complecşilor sînt prezentate în tabelul 2.

*Observaţii cu privire la sinteza complecşilor*

Combinaţiile complexe au fost sintetizate în scopul testării activităţii lor antitumorale.

Tabelul 2

DATELE ANALITICE ŞI SOLUBILITATEA ÎN APĂ A COMPUŞILOR DE Pt(II) şi Pd(II) DE TIPUL *cis*-DICLORODIAMINO CU AMINE ORGANICE HETEROCICLICE

| Combinaţia complexă | Formula brută | % C | | % H | | % N | | % Cl | | Solubilitatea în apă |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | găsit | calculat | găsit | calculat | găsit | calculat | găsit | calculat | |
|  | $PtC_8H_{18}N_2O_2Cl_2$ | 21,49 | 21,83 | 3,94 | 4,12 | 6,24 | 6,36 | 16,02 | 16,11 | Insolubil |
|  | $PtC_{10}H_{22}N_2Cl_2$ | 27,33 | 27,53 | 4,91 | 5,08 | 5,98 | 6,42 | 16,97 | 16,25 | Insolubil |
|  | $PtC_{12}H_{26}N_2Cl_2$ | 31,28 | 31,04 | 5,68 | 5,64 | 6,08 | 6,03 | 15,15 | 15,27 | Insolubil |
|  | $PtC_4H_{10}N_2Cl_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ | 13,10 | 13,34 | 3,11 | 3,05 | 7,55 | 7,75 | 19,73 | 19,63 | Insolubil |
|  | $PtC_{10}H_{24}N_4Cl_2$ | 25,67 | 25,76 | 5,33 | 5,18 | 11,91 | 12,02 | 14,92 | 15,20 | Solubil |
|  | $PdC_8H_{18}N_2O_2Cl_2$ | 27,06 | 27,33 | 4,90 | 5,16 | 7,63 | 7,97 | 20,27 | 20,17 | Insolubil |
|  | $PdC_{10}H_{22}N_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ | 31,21 | 31,31 | 6,70 | 6,83 | 7,07 | 7,30 | 18,17 | 18,48 | Insolubil |
|  | $PdC_{12}H_{26}N_2Cl_2$ | 38,04 | 38,37 | 6,72 | 6,97 | 7,36 | 7,46 | 18,91 | 18,87 | Insolubil |
|  | $PdC_{12}H_{26}N_2Cl_2$ | 37,90 | 38,37 | 6,80 | 6,97 | 7,18 | 7,46 | 18,77 | 18,87 | Insolubil |
|  | $PdC_4H_{10}N_2Cl_2H_2O$ | 17,56 | 17,07 | 4,01 | 4,30 | 20,15 | 19,95 | 24,96 | 24,19 | Insolubil |
|  | $PdC_{10}H_{26}N_4Cl_4$ | 26,34 | 26,66 | 5,90 | 5,83 | 12,25 | 12,43 | 31,67 | 31,47 | Solubil |
|  | $PdC_5H_{16}N_3Cl_3 \cdot H_2O$ | 17,24 | 17,31 | 4,90 | 4,65 | 12,12 | 12,11 | 30,77 | 30,65 | Solubil |

Din studiul sintezelor, din datele analitice şi de solubilitate a complecşilor se desprind următoarele:

— Complecşii de paladiu cu hidrazină şi fenilhidrazină se descompun în soluţii apoase, între hidrazină şi $Pd^{2+}$ petrecîndu-se o reacţie de oxidoreducere în timp. În cazul complexului cu fenilhidrazină, descompunerea are loc înainte de dizolvarea integrală a complexului.

— În complecşii *cis*-$[Cl_2PdNH_2 \cdot NH_2]_n$ şi *cis*-$[Cl_2PtNH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5]_n$ molecula de hidrazină ocupă două puncte coordinative, formînd probabil o punte între doi ioni metalici, deoarece datorită distanţei scurte dintre cei doi atomi de azot coordinarea la acelaşi atom metalic devine dificilă, în acest caz $n \geqslant 2$.

— Formarea complecşilor de platină este în general întîrziată faţă de a celor de paladiu cu aceleaşi amine heterociclice; culoarea lor este galben-deschis, în timp ce a celor de paladiu este galben-închis, orange sau maro; sînt mai solubili în apă şi se obţin cu randamente mai mici.

— În cazul în care liganzii aminici implicaţi în reacţia de complexare sînt derivaţi substituiţi ai piperidinei în poziţia 3 sau 2, formarea complecşilor este întîrziată sau nu are loc, probabil, datorită unei împiedicări sterice; de aceea, în cazul 3-metilpiperidinei complexul *cis* se obţine cu randament mai mic, iar în cazul 2-etilpiperidinei reacţia de complexare nu are loc; în schimb $Pt^{2+}$ sau $Pd^{2+}$ este redus, în timp, la Pt°, respectiv Pd°.

— Ţinînd cont de faptul că în cazul complecşilor de tipul *cis*-dicloro ai Pt şi Pd cu piperazina, în raportul stoichiometric de 1:1, piperazina se află în mod obişnuit în conformaţia scaun, se poate conchide că ligandul ar putea forma punţi între doi atomi de Pt sau Pd, ducînd la complecşi di- sau polimeri. În sprijinul acestui fapt vine şi marea insolubilitate a acestor complecşi în apă şi solvenţi organici obişnuiţi.

## Determinarea activităţii antitumorale

### *Testul de filamentare*

Descoperirea acţiunii antitumorale a complecşilor de platină [*cis*-diclorodiaminoplatina(II) şi *cis*-tetraclorodiaminoplatina(IV)] a fost făcută de către Rosenberg prin intermediul acestui test, bazat pe încetarea diviziunii celulare a bacilului Escherichia coli, tulpina Bruxelles, sub influenţa acestor compuşi, avînd drept urmare dezvoltarea bacilului la filamente lungi [19].

Testul se execută pe culturi de Escherichia coli, tulpina Bruxelles, cultivate pe agar-agar. În godeurile (de 1 cm diametru) făcute în aceste culturi, se introduc cîteva cristale de complex, iar după 24 de ore se iau mostre din zona de inhibiţie (sau marginea godeurilor, în cazul substanţelor inactive), se colorează cu cristal violet şi se examinează la microscop (mărit de 900 ori). În determinările efectuate *cis*-diclorodiaminoplatina a fost folosită drept etalon pozitiv; s-a

Tabelul 3

REZULTATELE TESTULUI DE FILAMENTARE PE BACILUL ESCHERICHIA COLI TULPINA BRUXELLES

| Combinația complexă | Rezultatele testului |
|---|---|
| $[Cl_2Pt(NH_2NH_3)_2]\,Cl_2 \cdot 2H_2O$ | Asemănător cu celulele deformate de către metotrexat |
| $[Cl_2Pt(NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)]_n$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\bigcirc\rangle O\right)_2\right]$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\bigcirc\rangle\right)_2\right]$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\bigcirc\rangle -CH_3\right)_2\right]$ | Negativ |
| $\left[Cl_2PtHN\langle\bigcirc\rangle NH\right]_n \cdot n/2H_2O$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\bigcirc\rangle N-CH_3\right)_2\right]$ | Negativ |
| $[Cl_2Pd(H_2N \cdot NH_2)]_n$ | Negativ |
| $[Cl_2Pd(H_2N \cdot NH_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ | Asemănător cu celulele deformate de către metorexat |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\bigcirc\rangle O\right)_2\right]$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\bigcirc\rangle\right)_2 \cdot 2H_2O\right.$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\bigcirc\rangle -CH_3\right)_2\right]$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\bigcirc\rangle_{CH_3}\right)_2\right]$ | Unele celule s-au alungit de 2—3 ori față de lungimea inițială |
| $\left[Cl_2PdHN\langle\bigcirc\rangle NH\right]_n \cdot nH_2O$ | Negativ |
| $\left[Cl_2Pd\ HN\langle\bigcirc\rangle NH-CH_3\right)_2]\ Cl_2$ | Negativ |
| $\left[Cl_2PdH_2N-HN\langle\bigcirc\rangle N-\right.$ $\left.-CH_3\right]Cl \cdot H_2O$ | Negativ |
| $[Cl_2Pt(NH_3)_2]$ (martorul pozitiv) Metotrexat | filamente lungi celule mai mari, mai groase și deformate |

testat, de asemenea, influența citostaticului metotrexat asupra dezvoltării bacilului coli.

Rezultatele testului de filamentare sînt prezentate în tabelul 3.

*Testarea compușilor sintetizați față de tumoarea ascitogenă Ehrlich*

*a.* Determinarea concomitentă a acțiunii antitumorale și a toxicității (test preliminar)

Pentru testare se folosesc șoareci albi, tip Swiss, în grupuri de 5×6, la care se mai adaugă grupul-martor. Șoarecii din grupul-martor (de control), cît și lotul experimental (de testare) se inoculează intraperitoneal cu $5 \cdot 10^6$ celule tumorale. Loturile de experiență se inoculează (i.p.) 24 de ore după implantul tumorii, cu doze crescînde de substanță, separate prin factorul 2, astfel încît să se obțină următoarele doze exprimate în mg/kg corp: 10, 20, 40, 80, 160, sub formă de doză unică. În cazul în care după prima experiență rezultă că este necesar, experiența se poate repeta cu doze mai mici, mai mari sau intermediare. $DL_{50}$, care caracterizează toxicitatea substanței, se evaluează în ziua a 4-a după implantul tumorii. Activitatea antitumorală a compusului se evaluează pe baza timpului de supraviețuire. Rezultatul se exprimă prin raportul procentual $T/C$, dintre timpul mediu de supraviețuire a animalelor tratate cu substanța de testat, $T$, și timpul mediu de supraviețuire a lotului-martor, $C$. Pentru ca o substanță să fie considerată activă, acest raport $T/C$ trebuie să fie $\geqslant 150\%$. Un alt parametru important este numărul de animale vindecate din grupul de 6, cu $T/C$ cel mai bun, cît și doza activă, *D.A.*, (exprimată în mg/kg corp), considerată doza la care se obține cel mai bun $T/C$. Substanțele cu $T/C = 125 - 150$ mg/kg corp sînt considerate a avea o acțiune marginală.

Rezultatele acestui test preliminar sînt cuprinse în tabelul 4. *Cis*-diclorodiaminoplatina a folosit drept etalon pozitiv în această testare.

*b.* Retestarea compușilor activi pe scară mai mare

Testul s-a practicat numai pentru substanțele cu un $T/C$ mai mare de 150%, folosindu-se grupuri de 4(5)×20 animale, în condiții identice cu metoda *a)*, cu doze din vecinătatea dozei active. Rezultatele statistice sînt redate în tabelul 5.

*c.* Determinarea activității antitumorale față de tumoarea ascitogenă Ehrlich în stadiu avansat

Testul a fost practicat pe grupuri de 4×6 șoareci albi obișnuiți, inoculați i.p. în ziua 0 cu $5 \cdot 10^6$ celule tumorale. Compușii „activi" determinați prin metodele *a)* și *b)* se administrează șoarecilor începînd din ziua 4, în fiecare a 4-a zi (deci în ziua 4, 8, 12 și, eventual, 16), în doze de 10, 20, 40, 80 mg. Rezultatele se prezintă în tabelul 6.

Unele dintre combinațiile complexe sintetizate au mai fost testate și cu privire la activitatea lor față de leucemia L 1210 (tabelul 7).

## Discuții

Din testările in vitro și in vivo privind activitatea antitumorală a complecșilor de platină și paladiu, rezultă următoarele:

— Nici unul dintre complecșii testați nu a prezentat un test de filamentare similar cu cel produs de *cis*-diclorodiaminoplatina(II) asupra bacilului Escherichia coli, tulpina Bruxelles, dar complexul clorura de *cis*-diclorobis (hidraziniu) platina(II) și compusul analog de paladiu a dus la celule deformate (mărite), asemănătoare celor deformate de metotrexat.

— Testînd compușii sintetizați față de tumoarea ascitogenă Ehrlich în stare incipientă (metodele a și b), doi compuși s-au dovedit a fi destul de activi: clorura de *cis*-diclorobis(hidraziniu)platina(II) cu o valoare $T/C$ între 153 și 174%, ducînd la un supraviețuitor sănătos din grupul de 6 animale, și clorura de *cis*-dicloro(1-amino-4-metilpiperaziniu)paladiu(II),

**Tabelul 4**

ACTIVITATEA ANTITUMORALĂ A COMPLECȘILOR DE Pt(II) și Pd(II) FAȚĂ DE TUMOAREA ASCITOGENĂ EHRLICH (a)

| Combinația complexă | Agentul de vehiculare | Domeniul de testare, mg/kg | $DL_{50}$, mg/kg | $T/C$ % | Doza, mg/kg | Supraviețuitori (fără tumoare) | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Cl_2Pt(NH_2 \cdot NH_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ | S | 1–160 | > 160 | 174 | 3,5 | 1/6 | Activ |
| $[Cl_2Pd(NH_2 \cdot NH_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ | S:U = 1:1 | 10–160 | ~ 160 | 96 | 40 | 0 | Inactiv |
| $[Cl_2Pd(NH_2 \cdot NH_2)]_n$ | S:U = 1:1 | 10–160 | ~ 160 | 104 | 10 | 0 | Inactiv |
| $[Cl_2Pt(NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)]_n$ | U | 10–160 | > 160 | 137 | 10 | 0 | Slab activ |
| *cis*-$[Cl_2Pt(NH_3)_2]$ | S<br>U | 7<br>7 | —<br>— | —<br>— | 7<br>7 | 4/6<br>1/5 | Mai activ în soluție decît în emulsie |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\rangle O\right)_2\right]$ | S | 10–160 | 30 | 134 | 10 | 0 | Activitate marginală, toxic |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\rangle\right)_2\right]$ | U | 10–160 | ~ 160 | 128 | 10 | 0 | Activitate marginală |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\rangle -CH_3\right)_2\right]$ | S:U = 1:1 | 10–160 | > 160 | 130 | 40 | 0 | Activitate marginală |
| $\left[Cl_2PtHN\langle\rangle NH\right]_n \cdot n/2H_2O$ | U | 10–160 | 160 | 133 | 20 | 0 | Activitate marginală |
| $\left[Cl_2Pt\left(HN\langle\rangle N-CH_3\right)_2\right]$ | S | 10–160 | 160 | 107 | 80 | 0 | Inactive |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\rangle O\right)_2\right]$ | U | 10–160 | 120 | 110 | 80 | 0 | Inactiv |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\rangle\right)_2\right] \cdot 2H_2O$ | U | 10–160 | 48 | 104 | 10 | 0 | Inactiv |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\rangle -CH_3\right)_2\right]$ | U | 10–160 | ~ 30 | 84 | 10 | 0 | Inactiv, toxic |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\rangle\right)_2\right]$ (CH$_3$ pe inel) | S:U = 1:1 | 10–160 | ~ 80 | 100,1 | 40 | 0 | Inactiv, netoxic |
| $\left[Cl_2PdHN\langle\rangle NH\right]_n \cdot nH_2O$ | U | 10–160 | ~ 160 | 84 | 80 | 0 | Inactiv, toxicitate întîrziată |
| $\left[Cl_2Pd\left(HN\langle\rangle NH-CH_3\right)_2\right]Cl_2$ | S | 10–160 | > 160 | 128 | 80 | 0 | Slab activ |
| $\left[Cl_2PdH_2N-HN\langle\rangle N-CH_3\right] Cl \cdot H_2O$ | S | 10–320 | > 160<br>169 | 192<br>169 | 10<br>40 | 1/6<br>1/6 | Activ |

S = ser fiziologic; U = ulei de floarea soarelui

**Tabelul 5**

RETESTAREA COMPUȘILOR ACTIVI PE SCARĂ MAI MARE (b)

| Combinația complexă | Agentul de vehiculare | Doza, mg/kg | Timpul mediu | | $T/C$ % | Supraviețuitori | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $T$, zile | $C$, zile | | | |
| $[Cl_2Pt(HN_2 \cdot NH_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ | S | 10 | 25,0 | 16,3 | 153 | 3/20* | Activ dacă se folosesc doze mai mari. |
| | | 7 | 24,3 | 16,3 | 149 | 2/20 | |
| | | 3,5 | 18,7 | 16,3 | 113,4 | 0 | |
| $\left[Cl_2PdH_2N-HN\langle\rangle N-CH_3\right] Cl \cdot H_2O$ | S | 80 | 33,4 | 20 | 154 | 1/20 | Activ dacă se folosesc doze mai mari. |
| | | 40 | 34,4 | 20 | 159 | 2/20 | |
| | | 20 | 20,1 | 20 | ~ 100 | 0 | |
| | | 10 | 19,95 | 20 | ~ 100 | 0 | |

* din cei 3 supraviețuitori, 2 au fost sănătoși, unul a avut o tumoare locală

prezentînd valoarea $T/C$ între 159 și 192 și rezultînd un supraviețuitor sănătos din grupul de 6, respectiv 10 animale. Dozele active ale acestor compuși sînt de asemenea destul de mici, de 10 mg/kg corp, respectiv 20 mg/kg corp și produsele nu sînt toxice, valorile pentru $DL_{50}$ fiind pentru ambii compuși mai mari de 160 mg/kg corp. Ambii complecși sînt solubili în apă. În comparație cu *cis*-diclorodiaminoplatina(II), primul complex cu activitate antitumorală, aplicat cu succes în terapeutică (care în cadrul acestui test a

**Tabelul 6**

ACTIVITATEA ANTITUMORALĂ FAȚĂ DE TUMOAREA ASCITOGENĂ EHRLICH ÎN STADIU AVANSAT (C)

| Combinația complexă | Agentul de vehiculare | Doza, mg/kg | $T/C$, % | Supraviețuitori | Observații |
|---|---|---|---|---|---|
| $[Cl_2Pt(NH_2 \cdot NH_3)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ | S | 10, 20, 40 | 100—110 | 0 | Inactiv |
| $\left[Cl_2PdH_2N-HN\langle\_\_\rangle N-CH_3\right] Cl \cdot H_2O$ | S | 10, 20, 40, 80. | 100—120 | 0 | Inactiv |

**Tabelul 7**

ACTIVITATEA ANTITUMORALĂ A UNOR COMPLECȘI FAȚĂ DE LEUCEMIA LIMFOIDĂ L 1210 (TESTAT LA INSTITUTUL NAȚIONAL DE CANCER DIN BETHESDA MD 20014, S.U.A.)

| Combinația complexă | Agentul de vehiculare | Domeniul de testare, mg/kg | $T/C$, % | Doza, mg/kg | Supraviețuitori | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\left[Cl_2PdH_2N-HN\langle\_\_\rangle N-CH_3\right] Cl \cdot H_2O$ | S | 50—400 | 107 | 50—100 | 0 | Inactiv, netoxic |
| $\left[Cl_2Pd\left(H_2N\langle\_\_\rangle O\right)_2\right]$ | S | 50—400 | 90 | 50—100 | 0 | Inactiv |

avut drept rezultat 4 supraviețuitori sănătoși din grupul de 6 animale, la doza activă de 7 mg/kg și $DL_{50}$ de 14 mg/kg corp), complecșii sintetizați sînt mai puțin activi, dar în același timp mai puțin toxici. Alți complecși *cis*-dicloroplatinici cu fenilhidrazină, morfolină, piperazină, 4-metilpiperazină, piperidină și *cis*-diclorobis(N-metilpiperazino)paladiu(II) posedă o activitate antitumorală marginală, valoarea indicelui $T/C$ variind între 128 și 137%, la doze relativ mici.

— Dintre toți complecșii testați în cadrul acestei lucrări cei solubili în apă sînt mai activi decît cei insolubili. Chiar și etalonol pozitiv, *cis*-diclorodiaminoplatina, este mai activ dacă este administrat sub formă de soluție decît sub formă de suspensie uleioasă.

— Cu privire la toxicitatea complecșilor, se poate spune în general că substanțele nu sînt toxice, valorile $DL_{50}$ fiind în general mai mari decît 160 mg/kg corp. Cel mai toxic dintre ei este complexul de platină cu morfolină și cel de paladiu cu piperidină și cu derivații ei metilați. Nu se poate face nici o generalizare comparativă privind toxicitatea în cele două serii ale complecșilor de Pt, respectiv de Pd cu aceleași amine drept liganzi (complexul de platină cu morfolină este mai toxic decît cel de paladiu, în timp ce complecșii de paladiu cu piperidină și derivații ei sînt mai toxici decît cei corespunzători de platină).

— Cei doi compuși, clorura de *cis*-diclorobis (hidraziniu)-platină și clorura de (N-amino-N′-metilpiperaziniu) paladiu, activi împotriva tumorii ascitice Ehrlich incipiente, au fost testați și față de aceeași tumoare în stare mai avansată (metoda c), față de care au fost însă aproape inactivi. Din acest fapt rezultă că activitatea de bază a celor doi complecși constă în împiedicarea dezvoltării ascitei Ehrlich.

— Clorura de *cis*-diclorobis (hidraziniu) platină posedă, după cum rezultă dintr-o lucrare publicată anterior [20], o activitate antitumorală destul de bună împotriva tumorii ascitice S 180, ducînd la valoarea de aproximativ 155% pentru $T/C$ (respectiv % ILS = = 52,1—55,6%), la doze cuprinse între 7 și 40 mg/kg corp și la un supraviețuitor din 6 animale, dar este inactivă față de carcinosarcomul Walker 256 [21] și leucemia L 1210 [21]. Clorura de *cis*-dicloro (N-metil-N′-aminopiperaziniu)-paladiu a fost, de asemenea, inactivă față de leucemia L 1210 (tabelul 7).

**Bibliografie**


1. ROSENBERG, B., VAN CAMP, L., TROSKO, J. E. și MANSOUR, V. H., Nature, **222**, 1969, p. 385.
2. ROSENBERG, B., și VAN CAMP, L., Cancer Res., **30**, 1970, p. 1799.
3. CONNORS, T. A., JONES, M., ROSS, W. C. J., BRADDOCK, P. D., KHOKHAR, A. R. și TOBE, M. K., Chem. Biol. Interactions, **5**, 1972, p. 415.
4. CLEARE, M. J. și HOESCHELE, J. D., Bioinorg. Chem., **2**, 1973, p. 187; Plat. Metals Revs., **17**, 1973, p. 2.
5. CLEARE, M. J., Coord. Chem. Revs., **12**, 1974, p. 349.
6. BRADDOCK, P. D., CONNORS, T. A., JONES, M., KHOKHAR, A. R., MELZACK, D. H. și TOBE, M. L., Chem. Biol. Interactions, **11**, 1975, p. 145.
7. DAVIDSON, J. M., FABER, P. J., FISCHER, R. G., MANSY, S., PERESIE, H. J., ROSENBERG, B. și VAN CAMP, L., Cancer Chemotherapy Rep., **59**, 1975, p. 287.
8. HOWLE, J. A. și GALE, G. R., Biochem. Pharmacol., **19**, 1970, p. 2757.
9. ROBERTS, J. J. și PASCOE, J. M., Nature, **235**, 1972, p. 282.
10. ROSENBERG, B., Naturwissenschaften, **60**, 1973, p. 399.
11. HILL, J. M., LOEB, E., MACLELLAN, A., HILL, N. O., KHAN, A, și KING, J. M., Cancer Chemotherapy Reports, **59**, partea I, 1975, p. 647.
12. SPEER, R. J., RIDGWAY, H. J., HALL, L. M., STEWART, D. P. HOWLE, K. E., LIEBERMAN, D. Z., NEUMAN, A. D. și HILL, J. M., Cancer Chemoterapy Rep., **59**, partea I, 1975, p. 629.
13. SPEER, R. J., RIDGWAY, H. J., HALL, L., STEWART, D. P., HOWLE, K. E., LIEBERMAN, D. Z. și HILL, J. M., Wadley Med. Bull, **5**, 1975, p. 19.
14. * * * "Proceedings of the Third International Symposium on Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy", October 1976, a publication of the Wadley Institute of Molecular Medicine, Dallas, Texas.
15. HALL, L. M., SPEER, R. J., RIDGWAY, H. J., STEWART, D. P., NEWMAN, A. D. și HILL, J. M., **1**,c. 14, p. 231.
16. STEWART, D. P., SPEER, R. J., RIDGWAY, H. J., și colab., Wadley Med. Bull, **7**, 1977, p. 867.
17. GOREMKIN, V. J., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **23**, 1941, p. 227.
18. UHLIG, E., Coord. Chem, Rev., **10**, 1973, p. 227; Paterson, W. G. și ONUSZGHUK, M., Can. J. Chem., **39**, 1961, p. 986; NICHOLES, D., ROWLEY, N. și SWINDES, R., J. Chem. Soc., (A), **1966**, p. 950; Sacconi, L. și SABATINI, A., J. Inorg, Nucl. Chem., **25**, 1963, p. 1389.
19. ROSENBERG, B., Platinum Metals Rev., **15**, 1971, p. 3.
20. KIRSCHNER, S., MAURER, A. și DRĂGULESCU, C., Wadley Med. Bull., **7**, 1977, p. 190.
21. DOBRE, V. și colab., date nepublicate.


* * *

MARGARETA BOLOGA
MARIUS BOIAN
ARISTOTEL RĂDOI
VALER ALMĂȘAN

# Obținerea unor compuși marcați cu $^{15}N$.

## II. Prepararea ureei marcate cu $^{15}N$*

C.D. 661.717.5:621.621.039.85

**The methods of obtaining the urea marked with $^{15}N$ are presented. Due to the high cost of the $^{15}N$ isotope, an attempt was made to find out technologies which provide the maximum yield in nitrogen. Thus, for obtaining urea—$^{15}N_1$ the Wöhler synthesis was used with ammonium sulphate marked with $^{15}N$ and for obtaining urea—$^{15}N_2$ the continuous flow commercial process was transposed on a batch operating micropilot using ammonia marked with $^{15}N$ as raw-material. The installations are described and a discussion of the analytical control of the products marked with $^{15}N$ obtained is included.**

După amoniac, ureea este îngrășămîntul chimic cu cel mai ridicat conținut în azot (46,6%). Datorită avantajelor sale agrochimice (rezistență la levigare, reacție neutră în sol, posibilitatea de a fi amestecată cu orice tip de îngrășămînt pentru formarea îngrășămintelor complexe), ponderea ureei în totalul îngrășămintelor chimice crește continuu [2, 3].

Pentru a se putea determina cu exactitate coeficientul său de utilizare de către plante, s-a pus problema marcării cu $^{15}N$.

Din considerentele amintite la prepararea sărurilor de amoniu marcate cu $^{15}N$ [1], și în cazul ureei s-a impus alegerea procedeului care să asigure randament maxim raportat la azot. Ținînd cont de faptul că sintezele chimice ale moleculelor marcate cu $^{15}N$ utilizează, în general, toate metodele chimiei clasice, s-au examinat sub aspect economic toate procedeele de obținere a ureei descrise în literatură [4—14]. Din acest studiu rezultă următoarele:

— unele procedee impun necesitatea unor investiții mari, nejustificate la producția anuală mică solicitată [5, 13];

— alte procedee se bazează pe materii prime greu accesibile [7, 11];

— randamentul excesiv de mic exclude competitivitatea anumitor procedee [8, 9];

— randamente relativ mari se obțin la sinteza ureei din amoniac și bioxid de carbon, sub presiune și la temperatură ridicată [4], precum și în cazul sintezei ureei din sulfat de amoniu și cianat de potasiu (Wöhler) [14].

Utilizînd amoniac, marcat cu $^{15}N$, la sinteza ureei din amoniac și bioxid de carbon, se realizează dubla marcare a ureei, în timp ce sinteza Wöhler permite marcarea unui singur atom de azot, în cazul în care numai una dintre cele două materii prime este marcată cu $^{15}N$.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. 28, nr. 3, 1977, p. 289

**Prepararea ureei — $^{15}N_1(H_2{}^{15}N-CO-NH_2)$**

După cum se știe, sinteza ureei (Wöhler) a fost realizată prin încălzirea cianatului de amoniu, în soluție apoasă, la 100°C:

$$NH_4OCN \rightleftarrows H_2N-CO-NH_2$$

Între cianatul de amoniu și uree se stabilește repede un echilibru, 95% din cianat fiind transformat în uree.

S-a preparat cianat de amoniu, marcat cu $^{15}N$, prin concentrarea și evaporarea la sec, în vid, a unei soluții apoase care a conținut cantități echivalente de sulfat de amoniu- $^{15}N_2$ [1] și cianat de potasiu:

$$(^{15}NH_4)_2SO_4 + 2\ KOCN \rightarrow K_2SO_4 + 2\ {}^{15}NH_4OCN$$

Ureea- $^{15}N_1$ rezultată s-a izolat din reziduu prin extracție cu alcool, la fierbere.

Reacția este condusă de obicei în așa fel, încît să se obțină cantitatea maximă de uree din cianatul de potasiu utilizat. De aceea, procedeul clasic prescrie un exces de sulfat de amoniu pentru deplasarea echilibrului reacției. Avînd în vedere prețul foarte ridicat al sulfatului de amoniu, marcat cu $^{15}N$, s-a încercat micșorarea excesului de sulfat de amoniu, și, în extremis, utilizarea cantităților stoichiometrice de reactanți, rezultînd că excesul de sulfat de amoniu nu are influență asupra randamentului global.

Trebuie menționat faptul că puritatea ureei este dată de conținutul în biuret, care apare ca produs secundar, din cauza supraîncălzirilor în cursul sintezei. În consecință, s-au urmărit condițiile de lucru în care să se evite formarea biuretului. Dacă pînă la 100°C nu s-a înregistrat o scădere apreciabilă a randamentului în funcție de temperatură, în schimb peste această temperatură are loc o descompunere a ureei cu degajare de amoniac. Pentru evitarea acestui neajuns, concentrarea soluției apoase și evaporarea pînă la sec s-au efectuat prin distilare în vid. De asemenea, biuretul fiind solubil în apă și foarte greu solubil în alcool, s-a efectuat o uscare perfectă, în vid, a reziduului ($^{15}NH_4OCN + K_2SO_4$), iar pentru extracția ureei- $^{15}N_1$ rezultate, s-a folosit alcool etilic absolut.

Instalaţia pentru sinteza ureei- $^{15}N_1$ este o instalaţie obişnuită cu posibilitate de lucru în vid, în componenţa căreia intră un vas de reacţie cu agitator şi condensator, un colector şi un sistem de filtrare. Instalaţia a fost construită din oţel inoxidabil 8 TMo-NC 170, fiind dimensionată pentru şarje de 8 moli uree- $^{15}N_1$.

În vasul de reacţie se prepară o soluţie apoasă de sulfat de amoniu-$^{15}N_2$ şi cianat de potasiu, se încălzeşte amestecul la circa 75°C şi se distilă apa la presiune redusă. Reziduul obţinut se usucă sub vid la temperatura de maximum 90°C. Ureea-$^{15}N_1$ se izolează din reziduul perfect uscat prin extracţie cu alcool etilic absolut, la fierbere, menţinînd înaintea filtrării amestecul în reflux timp de cîteva minute. Sulfatul de potasiu de pe filtru, spălat cu alcool, se aruncă, iar filtratele alcoolice se concentrează. Din soluţia alcoolică cristalizează, prin răcire, ureea-$^{15}N_1$. Filtratele alcoolice reunite se concentrează pentru a obţine prin cristalizare noi fracţiuni de uree-$^{15}N_1$.

Controlul analitic al fracţiunilor de uree-$^{15}N_1$ obţinute a constat din determinarea punctului de topire, a conţinutului de biuret, de azot total (metoda Kjeldahl), de $^{15}N$ şi înregistrarea spectrului de masă.

Determinarea conţinutului de $^{15}N$ s-a efectuat prin spectrometrie de masă, fie pe probe de azot elementar, obţinut în urma prelucrării probelor de uree-$^{15}N_1$, fie prin înregistrarea spectrului de masă al moleculei de uree-$^{15}N_1$ (introducere directă).

Transformarea azotului amidic în azot elementar s-a realizat cu soluţii alcaline de hipobromit [15], conform reacţiei:

$$H_2{}^{15}N-CO-NH_2 + 3NaOBr + 2NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow {}^{14}N^{15}N + Na_2CO_3 + 3NaBr + 3H_2O,$$

în dispozitive de tip Rittenberg (fig. 1), vidate anterior la o presiune sub $10^{-3}$ mm Hg. Azotul elementar rezultat se introduce în spectrometrul de masă, pentru calculul concentraţiei de $^{15}N$ utilizîndu-se intensităţile relative ale curenţilor ionici corespunzători maselor 28 ($^{14}N_2^+$), 29 ($^{14}N^{15}N^+$) şi 30 ($^{15}N_2$) din spectrul de masă:

$$^{15}N \text{ atom } \% = \frac{(I_{29} + 2\ I_{30})}{2(I_{28} + I_{29} + I_{30})} \cdot 100 \qquad [16]$$

Concentraţia de $^{15}N$, determinată cu precizie de $\pm 0{,}5\%$, pe azotul liber, obţinut prin prelucrarea chimică a probei de uree-$^{15}N_1$ reprezintă o concentraţie izotopică globală a celor doi atomi de azot din molecula de uree-$^{15}N_1$.

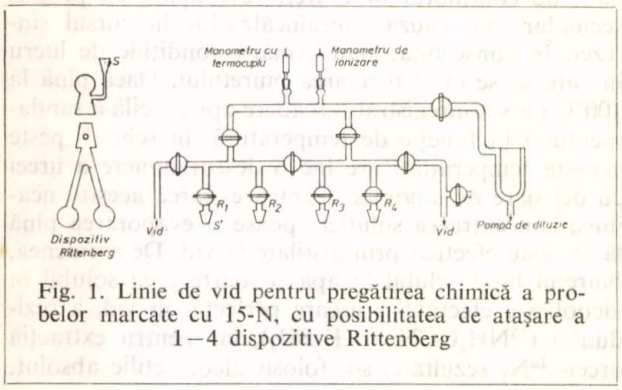



Fig. 1. Linie de vid pentru pregătirea chimică a probelor marcate cu 15-N, cu posibilitatea de ataşare a 1—4 dispozitive Rittenberg

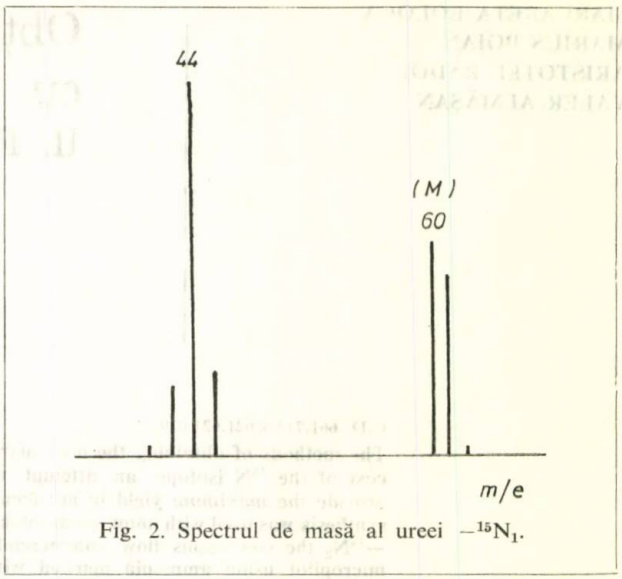



Fig. 2. Spectrul de masă al ureei —$^{15}N_1$.

Din spectrul de masă înregistrat pe probe de uree-$^{15}N_1$ netransformate, poate fi, de asemenea, calculată concentraţia izotopică $^{15}N$ a probei, utilizînd picul molecular ($M^+$) şi picul $(M+1)^+$ (fig. 2) făcînd corecţia pentru conţinutul natural de $^{13}C$ (1,107%).

În urma controlului analitic al fracţiunilor de uree-$^{15}N_1$ a rezultat că numai prima fracţiune de cristalizare oferă o uree-$^{15}N_1$ corespunzătoare din punct de vedere calitativ (p.t = 128—132°C; biuret < 1%; concentraţia izotopică a $^{15}N$ corespunzătoare celei a sulfatului de amoniu-$^{15}N_2$ utilizat ca materie primă). Această fracţiune de uree-$^{15}N_1$ corespunde unui randament mediu de 68%.

Celelalte fracţiuni, obţinute printr-o nouă concentrare, respectiv prin evaporarea la sec a soluţiei alcoolice, au avut p.t. < 128°C, conţinut de biuret $\geqslant$ 1%, precum şi o concentraţie izotopică inferioară celei a sulfatului de amoniu-$^{15}N_2$, ceea ce indică faptul că degajarea de amoniac, prin procesele termice, are loc preferenţial cu $^{15}N$.

În vederea măririi randamentului în azot, deci a micşorării pierderilor de $^{15}N$, s-a realizat recuperarea unei părţi din produs prin recristalizarea din alcool etilic absolut a fracţiunilor calitativ necorespunzătoare. Astfel, randamentul global al procedeului s-a ridicat la 90%.

**Prepararea ureei — $^{15}N_2(H_2{}^{15}N-CO-{}^{15}NH_2)$**

În cadrul preocupărilor privind lărgirea sortimentului de compuşi marcaţi cu $^{15}N$, s-a pus problema, în etapa a doua, de a sintetiza şi ureea dublu marcată, aceasta fiind necesară, pe lîngă aplicaţiile sale ca „trasor" în cercetări de biologie, şi ca materie primă la sinteza altor compuşi marcaţi cu $^{15}N$ (acid barbituric, veronal ş.a.).

Sinteza ureei din $NH_3$ şi $CO_2$, sub presiune şi la temperatură ridicată [4], este utilizată în industrie, la linii de capacitate mare. Transpunerea procedeului industrial cu flux continuu de producţie la procedeul micropilot, în şarje discontinue, a necesitat efectuarea

unor studii care au vizat și unele aspecte ale procedeului tehnologic și care au urmărit conducerea reacției în condițiile de obținere a ureei pure, cu randament competitiv, și recuperarea amoniacului nereacționat în vederea îmbunătățirii randamentului în izotopul $^{15}N$.

La obținerea ureei-$^{15}N_2$ în sistem static, se pot distinge două faze: sinteza propriu-zisă în autoclavă și prelucrarea produsului reacției într-un evaporator rotativ sub vid.

În vederea întocmirii temei de proiectare a unei instalații pentru sinteza ureei-$^{15}N_2$, s-au efectuat o serie de încercări în autoclave de 0,250, respectiv, 1 l capacitate, stabilind drept condiții de lucru, pe baza datelor din literatură [4], temperatura de 180°C, presiunea de 180—200 atm, raportul molar $NH_3/CO_2 = 3/1$, timpul de reacție 45 min după atingerea parametrilor.

Instalația micropilot realizată pentru sinteza ureei-$^{15}N_2$ (fig. 3) conține ca element principal o autoclavă de reacție cu capacitatea de 0,6 l, prevăzută cu flanșe demontabile, teacă pentru introducerea unui termocuplu, racord pentru alimentarea cu $^{15}NH_3$ și $CO_2$, racord pentru extragerea ureei-$^{15}N_2$. Parametrii de lucru pentru care s-a proiectat autoclava sînt: presiunea nominală $p_n = 300$ da N/cm², temperatura de lucru cuprinsă între —195 și +200°C. Autoclava a fost confecționată din oțel inoxidabil 10 TNC 180.

În vasul (4) se introduce o cantitate de azot lichid și potasiu metalic. Se aplică capacul și se videază toată instalația. Se introduce amoniacul marcat cu $^{15}N$, rezultat în instalația de conversie a acidului azotic-$^{15}N$ [1]. Se lasă amoniacul-$^{15}N$ în contact cu potasiu metalic timp de 2 ore. Procesul de uscare se urmărește cu manometrul (6), care indică o creștere a presiunii din cauza degajării hidrogenului rezultat din reacția dintre apă și potasiu. În autoclava de reacție (1) se introduce prin distilare din vasul (4) o cantitate de amoniac-$^{15}N$ corespunzătoare realizării unei presiuni la condițiile de lucru stabilite. Se introduce $CO_2$ prin filtrul (8) în autoclavă, într-o cantitate corespunzătoare unui raport molar $NH_3/CO_2 = 3/1$. Se introduce autoclava în termostat și se încălzește pînă la temperatura maximă de 175°C. Se menține autoclava la această temperatură timp de 45 min, după care se întrerupe încălzirea. În aceste condiții de lucru reacția dintre $^{15}NH_3$ și $CO_2$ are loc cantitativ. Acest fapt rezultă din controlul atmosferei din autoclavă după terminarea reacției: prin analiză gazcromatografică s-a stabilit absența bioxidului de carbon în atmosfera din autoclavă. După răcirea lentă a autoclavei, se extrage prin distilare amoniacul-$^{15}N$ aflat în exces în autoclavă și se captează în vasul prevăzut pentru uscare (4), pentru a fi utilizat la o nouă șarje.

Ureea-$^{15}N_2$ rezultată se dizolvă prin introducerea unei cantități de apă, și soluția apoasă este evacuată prin aspirație cu vid. Pentru a evita formarea biuretului, al cărui conținut este limitat prin STAS și a cărui formare duce la o pierdere de izotop prin degajare de $^{15}NH_3$, concentrarea soluției apoase de uree-$^{15}N_2$ se face prin evaporare sub vid. La această prelucrare au apărut o serie de dificultăți: soluția apoasă conține, pe lîngă uree-$^{15}N_2$ și $^{15}NH_3$ solvit, carbonați

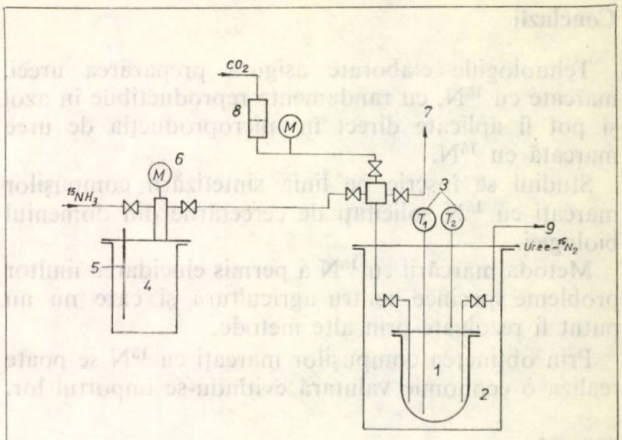



Fig. 3. Schema instalației pentru sinteza ureei —$^{15}N_2$.: *1* — autoclavă pentru sinteza ureei —$^{15}N_2$; *2* — cuptor cu încălzire electrică; *3* — termocuple pentru temperatura din autoclavă respectiv din cuptor; *4* — recipient pentru amoniac; *5* — indicator electric de nivel; *6* — manometru; *7* — racord pentru vid, exces de amoniac; *8* — filtru pentru $CO_2$; *9* — conductă pentru extragerea ureei din autoclavă.

și bicarbonați de amoniu, marcați cu $^{15}N$, a căror formare este inevitabilă în condițiile sistemului static în care are loc sinteza. Temperatura de descompunere, în condiții normale, a carbonatului, respectiv bicarbonatului de amoniu, fiind de 58, respectiv 60°C, este inevitabilă descompunerea acestora în condițiile evaporării la sec. Operația este astfel condusă încît în balonul de evaporare descompunerea să fie totală, așa încît ureea-$^{15}N_2$, adusă la sec, să aibă puritatea necesară. Descompunerea este însoțită de degajare de $^{15}NH_3$ și $CO_2$, ceea ce duce la scăderea randamentului. De asemenea, gazele degajate antrenează parțial soluția apoasă de uree-$^{15}N_2$ și carbonați nedescompuși, aceștia fiind reținuți în trapele de răcire. Datorită acestui neajuns, la prelucrare s-au obținut mai multe fracțiuni de produs, avînd puncte de topire diferite (cuprinse între 95 și 132°C), în funcție de conținutul de impurități antrenați. Fracțiunile de uree-$^{15}N_2$ cu p.t. < 132°C au fost supuse unei purificări prin extragerea cu alcool a ureei-$^{15}N_2$, carbonații și bicarbonații rămînînd insolubili.

Controlul analitic al ureei-$^{15}N_2$ obținute a constat din aceleași determinări ca la ureea-$^{15}N_1$ (punct de topire, conținut de biuret, N total, $^{15}N$, înregistrare de spectru de masă).

Randamentul mediu în uree-$^{15}N_2$ (toate fracțiunile care corespund caracteristicilor impuse de STAS) raportat la $CO_2$ a fost de 30%. Aparent, randamentul pare nesatisfăcător, comparativ cu cel obținut în industrie (60—65%). În realitate, valoarea obținută este satisfăcătoare, deoarece, în opoziție cu fluxul tehnologic continuu din industrie, în cazul de lucru în condiții statice, nu se poate evita formarea produselor secundare de reacție amintite. Dat fiind prețul ridicat al materiei prime ($^{15}NH_3$), s-a determinat randamentul izotopic, raportînd cantitatea de izotop $^{15}N$, conținută în uree-$^{15}N_2$ și în $^{15}NH_3$ recuperat, la cantitatea de izotop $^{15}N$ conținut în $^{15}NH_3$, cu care s-a încărcat inițial autoclava. Randamentul mediu izotopic a fost de 50%.

## Concluzii

Tehnologiile elaborate asigură prepararea ureei, marcate cu $^{15}N$, cu randamente reproductibile în azot și pot fi aplicate direct în microproducția de uree marcată cu $^{15}N$.

Studiul se înscrie pe linia sintetizării compușilor marcați cu $^{15}N$ solicitați de cercetările din domeniul biologiei.

Metoda marcării cu $^{15}N$ a permis elucidarea multor probleme specifice pentru agricultură și care nu au putut fi rezolvate prin alte metode.

Prin obținerea compușilor marcați cu $^{15}N$ se poate realiza o economie valutară evitîndu-se importul lor.

**Bibliografie**


1. BOLOGA, M. și RĂDOI, A. Rev. Chim **28**, nr. 3, 1977, p. 289
2. DORNEANU, A. „Dirijarea fertilității solului", Ed. Ceres, București, 1976, p. 325
3. FLORESCU, M., Chimia și valențele ei cu agricultura, Ed. Ceres, București, 1972, p. 27
4. MĂNCIULESCU, A. Rev. Chimie, **12**, 1961, p. 478; **15**, 1964, p. 734; **18**, 1967, p. 650
5. IOVI, A., TOROCHESHNIKOV, N. S., ZYNDKOVSKAYA, M. A. KLEVKE, V. A. Khim. Prom. **4**, 1964, p. 244; **8**, 1964, p. 585; **11**, 1965, p. 820
6. GRAS, W., STRICKRODT, J. Chem. Abstr. **59**, 8601 f, 1963; 60, 10559 b 1964
7. BEHRENS, H. și WAKAMATSU, H. Z. Anorg. Allgem. Chemie, **320**, 1965, p. 30; 349, 1967, p. 241.
8. KIYAMA, R. și YANAGIMOTO, T. în Chem. Abstr. **46**, 3841 e 1952; **47**, 12420 e 1953; **61**, 14234 a 1964
9. LOISELEUR, J. J. Chim. Phys. **52**, 1955, p. 626
10. LEHNINGER, A. L. „Biochemistry", Worth Publishers Inc., New York, 1975, p. 579
11. MURRAY, A., WILLIAMS, D. L. "Organic Syntheses with Isotopes" Interscience Publishers, Inc. New York 1958, vol. **II**, p. 1857
12. MURRAY, A., WILLIAMS, D. L. „Organic Syntheses with Isotopes" Interscience Publishers, Inc. New York, 1958, vol. **I**, p. 595
13. RADAELLI, L., ANGELONI L. și BRUNO, V. Ann. Chim. (Rome) **57**, 1967, p. 855; **57**, 1967, p. 865
14. VOGEL, A. I. „Practical Organic Chemistry", Longmans Green and Co. Ltd. 1956, p. 441.
15. RITTENBERG, D. în D. W. WILSON și col. Preparation and mesurements of isotope tracers. Ann. Arbor, 1948, p. 31
16. URSU, D., VANCEA I. și NICULA, E. Rev. Chimie, **28**, nr. 3, 1977, p. 282


* * *

# recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Zinn. Teil C 2. **Tratatul Gmelin de Chimie anorganică. Staniu. Fascicola C 2.** Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 300 pag.

Prezentarea staniului în cadrul tratatului Gmelin este realizată în mai multe volume (A—D), unele dintre ele fiind publicate în cîteva fascicole. În particular volumul C, tratînd combinațiile staniului, a necesitat o subdivizare în fascicole diferite.

Fascicola C 2 tratează compușii staniului cu sulf, selen, telur, poloniu, bor, carbon, siliciu, fosfor, arsen, antimoniu și bismut (cuprinzînd și elementele care în sistemul de clasificare al tratatului Gmelin ocupă o poziție anterioară (de exemplu oxigen și halogeni). Capitolele cărții continuă numerotarea începută în fascicola C 1, astfel că prezentul volum conține capitolele 9—19.

Capitolul 9 tratează compușii staniului cu sulful. Este discutat sistemul staniu-sulf (diagrama de faze și proprietățile fazelor Sn—S) și se prezintă datele cunoscute despre sulfurile de staniu. În literatură sînt menționați compușii $Sn_2S$, SnS, $Sn_4S_5$, $Sn_3S_4$, $Sn_2S_3$, $SnS_2$ și $SnS_{10}$, dar numai sulfurile SnS și $SnS_2$ sînt bine studiate; unele dintre compozițiile amintite sînt încă insuficient dovedite. Pentru cele două sulfuri definite ale staniului di- și tetravalent sînt prezentate numeroase date despre preparare, structură și spectre, proprietăți mecanice, termice, magnetice, electrice, optice și chimice.

Mai puțin studiați, dar nu lipsiți de interes sînt anionii tiostanici $Sn_2S_6^{4-}$ (probabil ciclic), $Sn_2S_7^{6-}$ și $SnS_4^{4-}$, la studiul cărora au contribuit și chimiștii români, G. Spacu și A. Pop.

Se mai cunosc oxisulfuri de staniu (de ex. SnOS și $Sn_5O_7S_2 \cdot aq$), anioni oxo- și hidroxotiostanat (printre care $Sn_5O_2S_{10}^{4-}$, $Sn_5O_2S_{12}^{8-}$, $SnOS_2^{2-}$ și $Sn(OH)S_2^-$), compuși încă insuficient cercetați. În continuare sînt prezentați derivații cu staniu divalent și tetravalent ai acizilor oxigenați ai sulfului: sulfiți, sulfați, amidosulfați, fluorosulfați, precum și o serie de alți compuși care conțin staniu, sulf și halogeni. Descrierea fiecărui compus reflectă gradul de cunoaștere și cercetare, unii fiind menționați doar pe scurt. Capitolul 10 este dedicat compușilor cu staniu și selen: sistemul staniu—selen (diagrama de faze), seleniuri (SnSe, $Sn_2Se_3$, $SnSe_2$) oxiseleniuri ($Sn_5Se_4O_6$), selenați ($SnSeO_4$), compușii cu staniu-selen-halogeni și soluțiile solide ale sulfurilor și seleniurilor de staniu.

În capitolul 11 dedicat compușilor cu telur, locul principal îl ocupă telurura SnTe, dar se cunosc și compuși ai staniului cu telur-oxigen și telur-halogeni.

Capitolul 12 (compuși staniu-poloniu) și 13 (compuși staniu-bor: sistemul $SnO_2$-$B_2O_3$, fluoroborați, etc.) nu ocupă decît cu puțin peste două pagini, datorită datelor limitate care există despre asemenea combinații.

Capitolul 14, cuprinzînd compușii cu carbon (dar excluzînd combinațiile organostatice) este voluminos și cuprinde: sistemul Sn-C, sistemul Sn-C-O, carbonații, formiații, acetații și alți carboxilați, cianurile, cianații, tiocianații, precum și sistemul $SnCl_4$—$CCl_4$.

Capitolul 15 (staniu-siliciu) prezintă sistemele Sn-Si, $SiH_4$-$SiH_4$, SnO-$SiO_2$, $SnCl_4$-$SiCl_4$, etc., silicații fluorosilicații și alți cîțiva compuși cu siliciu.

În capitolul 16 (staniu-fosfor), deși cuprinde doar 30 pagini, este prezentată o mare varietate de compuși (fosfuri, fosfinați, fosfați, fluoro- și clorofosfați) și sisteme (Sn-P, $SnCl_4$-$PCl_5$, $SnCl_4$-$H_3PO_4$, etc.).

Capitolele 17 (staniu-arsen), 18 (staniu-stibiu) și 19 (staniu-bismut), prezintă compuși analogi celor cu fosfor, dar studiați în măsură mult mai redusă.

Acest volum cuprinde literatura publicată pînă în 1972 și a fost alcătuit de un colectiv de colaboratori ai Institutului Gmelin.

Cercetătorul sau practicianul interesat în chimia staniului va găsi în acest volum sursa de referință cea mai importantă, cu informații adunate din toată literatura de specialitate și va fi scutit de căutarea lor într-un număr mare de reviste și publicații, multe greu accesibile, în care sînt dispersate datele originale.

I. HAIDUC

MIHAELA CONSTANTINESCU
MIHAIL VASS
EUGEN SEGAL

# Studiul interacțiunii oxigenului cu pelicule de oxid de zinc

Ç.D. 621.382.2

**Thermoelectric power and field effect measurements were applied to the study of oxygen chemisorption on zinc oxide thin films. The results obtained can be explained by the electronic theory of chemisorption on semiconductors.**

O metodă prin care se poate modifica bariera de potențial de la suprafață, deci poziția nivelului Fermi, constă în aplicarea unui cîmp electric capacitiv perpendicular pe suprafața studiată. Această metodă este denumită efectul de cîmp.

Sarcina indusă de cîmp se distribuie pe stările superficiale și în regiunea de sarcină spațială, o variație a cîmpului provocînd o variație corespunzătoare a înălțimii barierei de potențial de la suprafață. Din punct de vedere teoretic, efectul de cîmp a fost prevăzut în cadrul teoriei electronice [1—3].

Studiul forței termoelectromotoare permite obținerea unor informații prețioase asupra proprietăților materialelor semiconductoare, cum ar fi: mecanismul de conducție, natura și numărul purtătorilor liberi de sarcină, poziția nivelului Fermi, lărgimea benzii interzise etc. Legătura dintre variația forței termoelectromotoare și proprietățile adsorbtive și catalitice ale materialelor semiconductoare se stabilește prin intermediul modificării poziției nivelului Fermi.

## 1. Partea experimentală

Măsurătorile au fost efectuate într-o instalație de vid înalt ($P = 10^{-8}$ Torr) descrisă anterior [4].

Pentru măsurătorile de efect de cîmp s-a întrebuințat o celulă de lucru, bazată pe un model de condensator cilindric [5]. Electrodul de cîmp este constituit dintr-un film subțire de aur depus pe peretele exterior al unui cilindru de sticlă. Grosimea peretelui a fost de 1 mm. Cealaltă armătură a condensatorului o constituie pelicula de oxid de zinc, depusă în interiorul cilindrului. Drept parametru de măsură a fost aleasă conductibilitatea electrică superficială.

Măsurătorile de efect de cîmp au fost efectuate la temperatura camerei, în următoarele condiții:

— Pe pelicula proaspăt degazată s-a introdus o anumită cantitate de oxigen. Cînd rezistența electrică, datorită adsorbției oxigenului, nu a mai variat, s-a aplicat pe electrodul de cîmp un potențial pozitiv în trepte de 1000 V, între 2000 și 5000 V, timp de 10 min pentru fiecare tensiune. S-a urmărit variația rezistenței electrice în timp pentru tensiunile aplicate. S-a întrerupt tensiunea și s-a urmărit relaxarea efectului în timp. Pe electrodul de cîmp s-au aplicat în aceleași condiții potențiale negative, după care s-a întrerupt tensiunea și s-a urmărit fenomenul de relaxare în timp.

— Pelicula de oxid de zinc a fost menținută în atmosferă de oxigen timp de 36 ore, după care s-au urmărit efectul cîmpului pozitiv și negativ, precum și relaxarea în timp în atmosferă de oxigen.

Instalația experimentală pentru studiul variației forței termoelectromotoare în urma adsorbției oxigenului a fost descrisă anterior [6]. Măsurătorile de forță termoelectromotoare au fost efectuate în următoarele condiții:

— Pelicula de oxid de zinc proaspăt degazată a fost adusă la temperatura camerei. S-a aplicat un gradient de temperatură la capetele peliculei, menținîndu-se temperatura unui capăt constantă și variindu-se temperatura celuilalt capăt în trepte. Măsurarea forței termoelectromotoare a fost efectuată în vid înalt.

— Pe pelicula menținută la un anumit gradient de temperatură, s-a introdus oxigen și s-a urmărit variația forței termoelectromotoare în timp.

— Pelicula proaspăt degazată a fost menținută la temperatura camerei și s-a adsorbit oxigenul la o anumită presiune. După saturarea peliculei la presiunea respectivă de oxigen, s-a aplicat gradientul de temperatură în trepte și s-a urmărit variația forței termoelectromotoare cu gradientul de temperatură.

— Pelicula de oxid de zinc a fost lăsată în aer timp de 24 ore, după care s-a urmărit variația forței termoelectromotoare cu gradientul de temperatură.

## 2. Rezultate obținute

### a. *Metoda efectului de cîmp*

În cazul primului tip de măsurători, aplicarea pe electrodul de cîmp a unui potențial pozitiv este însoțită de scăderea rezistenței electrice a peliculei. După întreruperea cîmpului, rezistența electrică crește și revine la valoarea inițială avută înainte de aplicarea cîmpului.

Aplicarea pe electrodul de cîmp a unui potențial negativ a determinat creșterea rezistenței electrice. Întreruperea cîmpului de data aceasta este însoțită de o scădere a rezistenței electrice, fără a se reveni la valoarea inițială.

Dacă se admite că $\Delta R > 0$ reprezintă creşterea rezistenţei electrice, iar $\Delta R < 0$, scăderea rezistenţei electrice, atunci în figura 1 se redă variaţia relativă a rezistenţei electrice ($\Delta R/R_0$) în funcţie de tensiunea aplicată pe electrodul de cîmp.

În al doilea tip de experimente (fig. 2), cu aceeaşi peliculă în atmosferă de oxigen, rezultatele au fost următoarele:

— Aplicarea unui potenţial pozitiv pe electrodul de cîmp a fost însoţită de o variaţie a rezistenţei electrice, aceeaşi pentru vid şi atmosferă de oxigen. Relaxarea, după întreruperea cîmpului, a determinat revenirea la valoarea iniţială.

— Aplicarea unui potenţial negativ pe electrodul de cîmp a determinat o variaţie mai puternică a rezistenţei electrice pentru pelicula menţinută în atmosferă de oxigen, decît pentru pelicula aflată în vid. Întreruperea cîmpului a fost însoţită de o scădere a rezistenţei electrice, fără a se reveni la valoarea iniţială avută înainte de aplicarea cîmpului.

Variaţia rezistenţei electrice a peliculei în funcţie de timp, pentru diferitele condiţii experimentale, este reprezentată în figura 2.

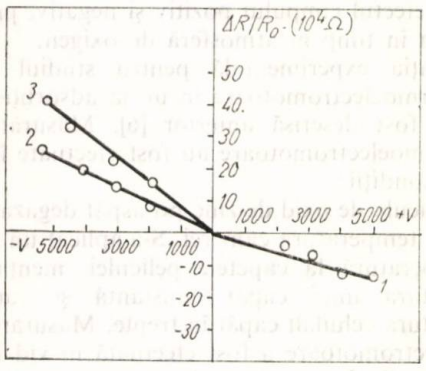



Fig. 1. Variaţia relativă a rezistenţei electrice a peliculei de oxid de zinc în funcţie de tensiunea aplicată pe electrodul de cîmp:

*1* — aplicarea unor tensiuni pozitive; *2* — cazul aplicării unor tensiuni negative cînd pelicula se află în vid; *3* — cazul aplicării unor tensiuni negative cînd pelicula se află în atmosferă de oxigen.

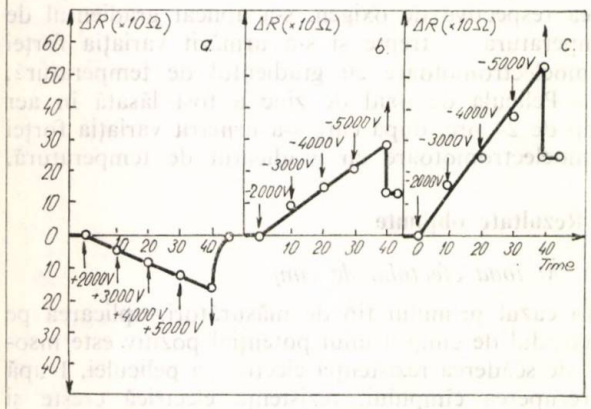



Fig. 2. Variaţia rezistenţei electrice în funcţie de timp în urma aplicării diferitelor tensiuni pe electrodul de cîmp:

*a* — ↑ aplicarea unor tensiuni pozitive; ↓ întreruperea tensiunii; (aceleaşi rezultate în vid şi atmosferă de oxigen); *b* — ↑ aplicarea tensiunilor negative cînd pelicula se află în vid; ↑ întreruperea tensiunii; *c* — ↓ aplicarea tensiunilor negative cînd pelicula se află în atmosferă de oxigen; ↑ întreruperea tensiunii.

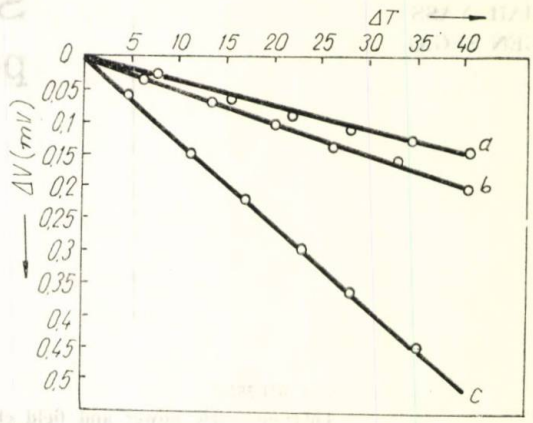



Fig. 3. Variaţia forţei termoelectromotoare cu gradientul de temperatură pentru o peliculă de oxid de zinc:

*a* — în vid înalt; *b* — în atmosferă de oxigen; *c* — în aer.

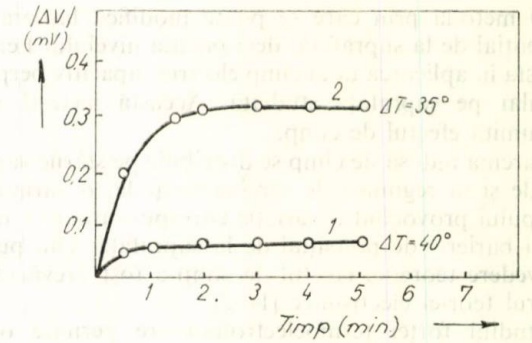



Fig. 4. Variaţia forţei termoelectromotoare în funcţie de timp, datorită adsorbţiei oxigenului:

*1* — adsorbţia pe o peliculă proaspăt degazată ($P_{O_2} = 10^{-4}$ Torr); *2* — în urma introducerii aerului.

b. *Metoda variaţiei forţei termoelectromotoare*

Pentru pelicule de oxid de zinc de aceeaşi grosime s-a întreprins un studiu al variaţiei forţei termoelectromotoare cu gradientul de temperatură. Forţa termoelectromotoare variază liniar cu gradientul de temperatură pe un domeniu destul de larg (40°). Rezultatele obţinute sînt reprezentate în figura 3, în care dreapta *a* corespunde datelor obţinute cînd pelicula proaspăt degazată se află în vid înalt, dreapta *b*, pentru pelicula cu oxigen adsorbit (la presiunea de $10^{-4}$ Torr), iar dreapta *c*, pentru pelicula aflată în aer.

Studiul variaţiei forţei termoelectromotoare în timp, datorită adsorbţiei oxigenului şi aerului, cînd pelicula a fost menţinută la gradient constant, a condus la rezultatele reprezentate în figura 4. Din figură se observă că valoarea staţionară a forţei termoelectromotoare în urma adsorbţiei se atinge după maximum 3 min de la introducerea gazului.

## 3. Discuţii

a. *Efectul de cîmp*

Rezultatele experimentale obţinute evidenţiază faptul că, după atingerea stării staţionare, presiunea din instalaţie influenţează conductibilitatea electrică a peliculelor de oxid de zinc numai în cazul aplicării potenţialelor negative pe electrodul de cîmp. Variaţia

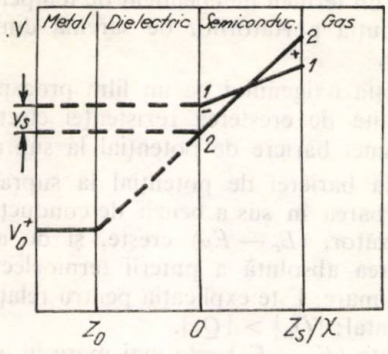



Fig. 5. Efectul cîmpului pozitiv asupra unui semiconductor tip *n* în contact cu un gaz acceptor:
*1—1* efectul adsorbției; *2—2* efectul de cîmp.

rezistenței electrice în urma aplicării potențialului pozitiv pe electrodul de cîmp a fost aceeași indiferent de presiunea din instalație.

Dacă se admite că variațiile rezistenței electrice înregistrate au fost determinate de modificarea numărului purtătorilor liberi de sarcină din peliculă, se poate face o evaluare a numărului de purtători ($n_0$) cunoscînd rezistența electrică inițială ($R_0$) a probei. Astfel se obține:

$$n_0 = \sigma_0/q\mu_e = L/aq\mu_e R_0$$

în care $L$ reprezintă lungimea peliculei pe care s-a efectuat măsurarea rezistenței electrice, $a$ — secțiunea transversală, iar $q = 1{,}6\cdot10^{-19}C$, sarcina electronului, pentru valoarea rezistenței electrice $R_0$ în ohmi și mobilitatea electronilor $\mu_e$ exprimată în $cm^2/V.s$. Dacă se consideră [7] $\mu_e = 1\ cm^2/V.s.$, atunci:

$$n_0 \cong 2\cdot10^{17}/cm^{-3}$$

Cunoscînd numărul purtătorilor liberi de sarcină din peliculă se poate face o evaluare a lungimii Debye după relația:

$$1 = \sqrt{\chi kT/8\pi q^2 n_0}$$

în care $x$ este constanta dielectrică a mediului, $k$ = = constanta lui Boltzman, iar $T$ — temperatura.

Pentru lungimea Debye s-a obținut valoarea: $1 = 5{,}5\cdot10^{-5}$ cm. Ținînd seamă că grosimea peliculei este de circa 3000 Å, rezultă că grosimea peliculei este de același ordin de mărime cu lungimea Debye, deci se situează în domeniul de sarcină spațială.

În cazul aplicării cîmpului electric, dimensiunea regiunii de sarcină spațială $z_s$ se poate determina folosind relația [8]:

$$z_s = \varepsilon_0 V_0/z_0 n_0 q$$

unde $\varepsilon_0$ este constanta dielectrică a sticlei, iar $z_0$ — grosimea dielectricului.

Pentru o tensiune aplicată $V_0 = 5\cdot10^3 V$, $z_s = 3\cdot10^3$ Å, adică, și în acest caz, grosimea peliculei este de același ordin de mărime cu dimensiunile regiunii de sarcină spațială.

Sarcina indusă de cîmpul electric se poate evalua cunoscînd capacitatea condensatorului. Astfel, $Q_s = V_0 C$ și variază între $(16$ și $40)\cdot10^{-9}$C; pentru numărul de purtători se obțin valorile $(1—2)\cdot10^{11}/cm^{-3}$.

Aplicarea pe electrodul de cîmp a unui potențial pozitiv (negativ) induce în peliculă o sarcină negativă (pozitivă) care se va distribui atît în domeniul sarcinii spațiale $Q_{sp}$, cît și pe stările superficiale $Q_{ss}$. Deci:

$$Q_s = Q_{sp} + Q_{ss}$$

Dacă se consideră numai stările superficiale de natură adsorbtivă, acestea se află localizate la interfața semiconductor — gaz, deci lipsesc la interfața dielectric — semiconductor. În această situație, neglijînd stările superficiale de natură biografică, care se află la limita dielectric — semiconductor, se poate considera că sarcina indusă de cîmp se va repartiza pe regiunea de sarcină spațială, determinînd o creștere sau o scădere a concentrației de purtători, în funcție de semnul cîmpului aplicat.

Pentru ușurarea interpretării datelor obținute s-a propus un model [7], reprezentat în figurile 5 și 6, în cazul aplicării pe electrodul de cîmp a unui potențial pozitiv, respectiv negativ, bazat pe modificarea barierelor de potențial la cele două interfețe: semiconductor-dielectric și semiconductor-gaz.

Adsorbția unui gaz acceptor este însoțită de apariția unei bariere de potențial și a unei regiuni de sarcină spațială pozitivă la interfața semiconductor-gaz. Benzile de la suprafață devin curbate în sus, iar poziția nivelului Fermi coboară, după cum se observă din figurile 5 și 6, prin dreptele 1—1.

Aplicarea unui potențial pozitiv pe electrodul de cîmp induce o sarcină spațială negativă la interfața semiconductor-dielectric, cu o coborîre corespunzătoare a benzilor (fig. 5). La interfața semiconductor-gaz, se induce în acest fel o sarcină pozitivă suplimentară, care va mări bariera de potențial. Mai mult, sarcinile pozitive induse pot fi localizate pe nivele corespunzătoare particulelor acceptoare adsorbite, provocînd desorbția lor sau descărcarea parțială a formelor încărcate de chemosorbție.

Un potențial negativ pe electrodul de cîmp induce o sarcină spațială pozitivă la interfața semiconductor-dielectric cu o curbare în sus a benzilor (fig. 6). La interfața semiconductor-gaz, se acumulează sarcini negative care vor determina coborîrea benzilor și a

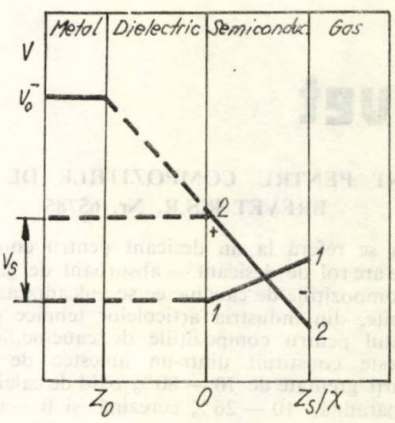



Fig. 6. Efectul cîmpului negativ asupra unui semiconductor tip *n* în contact cu un gaz acceptor:
*1—1* efectul adsorbției; *2—2* efectul de cîmp.

barierei de potențial, mărind în mod corespunzător capacitatea de adsorbție a suprafeței pentru un gaz acceptor. Cantitatea adsorbită va fi cu atît mai mare cu cît este mai mare tensiunea aplicată pe electrodul de cîmp. Din datele obținute s-a observat că adsorbția suplimentară depinde numai de intensitatea cîmpului, și nu de acoperirea suprafeței în domeniul de tensiuni și acoperiri studiat.

Modelul propus poate fi aplicat numai pentru filme a căror grosime este mai mică sau egală cu lungimea Debye, deoarece numai în acest caz modificarea curburii benzilor la interfața semiconductor-dielectric are o influență asupra barierei de potențial de la interfața gaz-semiconductor.

b. *Modificarea forței termoelectromotoare*

Valoarea puterii termoelectromotoare se poate calcula folosind relația:

$$Q = \Delta V/\Delta T$$

în care $\Delta V$ reprezintă variația forței termoelectromotoare la gradientul de temperatură $\Delta T$.

Din figura 3 se observă următoarele:

— pentru pelicula în vid: $Q_v = -3{,}3$ μV/grd;

— pentru pelicula cu oxigen adsorbit: $Q_o = -4{,}9$ μV/grd;

— pentru pelicula în aer: $Q_a = -12$ μV/grd.

Deci rezultă relația:

$$|Q_a| > |Q_o| > |Q_v|$$

unde $|\ |$ denotă valorile absolute. Semnul negativ arată existența unui semiconductor tip *n*.

Rezultatele pot fi interpretate calitativ dacă se consideră mecanismul de conducție într-o singură bandă, valabil în condițiile noastre experimentale. Purtătorii de sarcină sînt electronii din banda de conducție, produși prin ionizarea atomilor de zinc din pozițiile interstițiale. În acest caz, puterea termoelectromotoare este dată de expresia [9, 10]:

$$Q = \frac{k}{e}\left[\frac{E_c - E_F}{kT} + A_c\right]$$

în care $E_c - E_F$ denotă poziția nivelului Fermi în raport cu banda de conducție, $e$ — sarcina electronului, $T$ — temperatura, $k$ — constanta lui Bolzman, iar $A$ — un termen independent de temperatură legat de distribuția purtătorilor de sarcină din banda de conducție.

Adsorbția oxigenului pe un film proaspăt degazat este însoțită de creșterea rezistenței electrice, și de apariția unei bariere de potențial la suprafață.

Apariția barierei de potențial la suprafață determină curbarea în sus a benzii de conducție: în mod corespunzător, $(E_c - E_F)$ crește, și de aici rezultă că valoarea absolută a puterii termoelectromotoare va fi mai mare. Este explicația pentru relația obținută experimental: $|Q_0| > |Q_v|$.

Diferența $(E_c - E_F)$ este mai mare în aer datorită numărului mai ridicat de stări superficiale induse și în mod corespunzător se va obține: $|Q_a| > |Q_o|$.

## 4. Concluzii

Adsorbția oxigenului pe pelicule de oxid de zinc a fost studiată prin întrebuințarea a două metode: metoda efectului de cîmp și a variației forței termoelectromotoare.

Ambele metode au la bază modificarea barierei de potențial de la suprafață, deci a poziției nivelului Fermi, în urma adsorbției, sau a aplicării unui cîmp electric capacitiv perpendicular pe suprafață. Rezultatele obținute pot fi explicate în lumina teoriei electronice a chemosorbției și catalizei pe semiconductori.

**Bibliografie**


1. VOLKENSTEIN, F. F. și SANDOMIRSKI, V. S., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **118**, 1958, p. 980.
2. BARU, V. G. și VOLKENSTEIN, F. F., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **167**, 1966, p. 1314.
3. VOLKENSTEIN, F. F., "Fiziko khimia poverkhnosti poluprovodnikov" Izd. Nauka, Moskva, 1973 p. 196.
4. CONSTANTINESCU, M. și SEGAL, E., Rev. Roumaine Chim., **12**, 1967, p. 75.
5. KEIER, N.P., MIHEEVA, E. P. și USOLTSEVA, L. M., Kinetika i Kataliz. **11**, 1970, p. 1009.
6. CISMARU, D., SEGAL, E. și FĂTU, S., Rev. Roumaine Chim., **2**, 1970, p. 163.
7. CONSTANTINESCU, M., SEGAL, E. și VASS, M., Rev. Roumaine Chim., **21**, 1976, p. 503.
8. MANY, A., GOLDSTEIN, Y. și GROVER, N., "Semiconductor Surfaces" North Holland Publishing Comp. Amsterdam, 1965, cap. 6—8.
9. FRITZSCHE, H., Solid state comm., **9**, 1971 p. 1813.
10. CONSTANTINESCU, M., SEGAL, E. și VASS, M., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975 p. 911.


* * *

# brevet

**DESICANT PENTRU COMPOZIȚIILE DE CAUCIUC**
**BREVET R.S.R. Nr. 65785**

Invenția se referă la un desicant pentru compozițiile de cauciuc, ce are rol de desicant — absorbant de gaze și umiditate din compozițiile de cauciuc ce se vulcanizează în baia de săruri topite, din industria articolelor tehnice din cauciuc.

Desicantul pentru compozițiile de cauciuc, conform invenției, este constituit dintr-un amestec de componenți luați în părți greutate de 70 — 80% oxid de calciu, 4 — 12% ulei de parafină, 10 — 26% cerezină și 0 — 4% stearină.

Produsul trebuie ambalat imediat după fabricare în pungi de polietilenă a 2 kg (fără a se lăsa spațiul gol în pungă) și apoi închise prin sudare.

Avantajele invenției constau în calitatea superioară a produselor față de cele cunoscute, concretizîndu-se aceasta în prelucrarea cauciucului, higroscopicitatea în condiții de depozitare fiind mult micșorată datorită tratării chimice a oxidului de calciu cu ingredienți totali hidrofobi.

În afară de moara dezintegratoare, utilajele folosite sînt simple și necostisitoare.


Dosar OSIM nr.: 83300 Int.[2] Cl[2]: C 08 C 4/00

Data înregistrării: 13.09.1975 **Titular:** Întreprinderea de anvelope „DANUBIANA", București

Data publicării: 7.08.1978

MIHAIL CORNESCU

# Studiul microsferelor de diuranat de amoniu (DUA) obținute prin metoda gelifierii interne

D.Ç. 546.791.617

**The use of the internal gelification to obtain ADU microspheres is presented. A laboratory device was designed which enabled ADU microspheres production in the range of 0.5—2.5 mm having various physical and mechanical properties. An atempt was made to define preparation condition and physico-mechanical characteristics for the ADU microspheres, making them appropiate for further treatments of calcination, reduction-sintering in view to obtain $UO_2$ fuel microspheres for HTGR * tipe reactors.**

În literatura de specialitate se întîlnesc trei metode pentru obținerea microsferelor de DUA pe cale chimică, și anume: metoda sol-gel, metoda precipitării pe suport (SNAM) și metoda gelifierii interne (KEMA).

Metoda sol-gel prezintă o serie de dezavantaje care o fac mai greoaie: un echipament complicat cu multe trepte, prepararea separată a solurilor pentru producerea combustibililor micști, prezența obligatorie în toate treptele a unei atmosfere reducătoare pentru a proteja U(IV), productivitate scăzută [1—6]. Atractivă este metoda precipitării pe suport, caracterizată prin cea mai scurtă schemă de flux, posibilitatea de a se utiliza soluții inițiale cu concentrații relativ scăzute de metale (0,4—0,8M/l) [7—11]. Dezavantajele acestei metode constau în necesitatea folosirii unor cantități considerabile de aditivi organici (alcooli, polizaharide), o stabilitate relativ scăzută la radiații a aditivilor și în faptul că produsul finit nu este o microsferă ideală. Metoda gelifierii interne este cea mai potrivită pentru producerea de combustibil nuclear ceramic, ea fiind caracterizată printr-o schemă simplă, ce permite prepararea de microsfere într-un domeniu larg de dimensiuni, cu o înaltă calitate a produsului finit [12—15].

Principiul chimic al procesului de gelifiere internă constă în precipitarea trioxidului de uraniu hidratat dintr-o soluție de azotat de uranil (UA) cu ajutorul amoniacului generat prin descompunerea termică a hexametilentetraminei (HMTA). La constituenții amintiți se adaugă uree, în scopul de a se proteja prin complexare ionul uranil împotriva precipitării premature. Pentru a se sumariza numeroasele reacții care au loc în procesul gelifierii interne, este necesar să se grupeze astfel: reacțiile ionului uranil ($UO_2^{+2}$), reacțiile HMTA și reacțiile ureei.

Reacțiile ionului uranil sînt reacții de hidroliză și polimerizare. Hidroliza poate fi reprezentată de următoarea reacție:

$$UO_2^{+2} + H_2O \rightleftharpoons [UO_2(OH)]^+ + H^+ \qquad (1)$$

Polimerizarea ca dimerizare se poate scrie astfel:

$$[UO_2(OH)]^+ + [UO_2(OH)]^+ \rightleftharpoons [(UO_2)_2(OH)_2]^{2+} \qquad (2)$$

Amploarea cu care au loc reacțiile de hidroliză și polimerizare depinde de *p*H, concentrație și temperatură. Studiile spectrofotometrice au arătat că în soluții apoase ionul uranil formează complecși atît cu ureea, cît și cu HMTA, în rapoartele (1:2) și, respectiv, (1:1) conform următoarelor reacții:

$$UO_2^{+2} + 2CO(NH_2)_2 \rightleftharpoons \{UO_2[CO(NH_2)_2]_2\}^{+2} \qquad (3)$$

$$UO_2^{+2} + (CH_2)_6N_4 \rightleftharpoons \{UO_2(CH_2)_6N_4\}^{+2} \qquad (4)$$

Hexametilentetramina în soluție apoasă se comportă ca un agent mediu bazic cu o constantă de disociere $K_d = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$. În prezența acizilor minerali formează săruri:

$$(CH_2)_6N_4 + H^+ \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4H^+ \qquad (5)$$

Pe de altă parte, poate hidroliza după reacția:

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \longrightarrow 6CH_2O + 4NH_3 \qquad (6)$$

care este favorizată de *p*H mic și temperatură mare. Descompunerea HMTA după reacția (6) în procesul gelifierii interne se explică prin formarea unui aduct cu UA, care are simetrie scăzută și duce la distrugerea moleculei.

Ureea în soluții acide și la temperaturi de 90—100°C hidrolizează conform reacției:

$$CO(NH_2) + H_2O \rightleftharpoons 2NH_3 + CO_2 \qquad (7)$$

În procesul gelifierii interne această reacție este puțin probabilă. În prezența formaldehidei (rezultată din descompunerea HMTA) se produc reacții de condensare, rezultînd produse cu molecule mici (metiloluree), solubile în apă, sau produse insolubile. Există opinia că în condițiile procesului gelifierii interne cele mai probabile sînt produsele de condensare solubile [16].

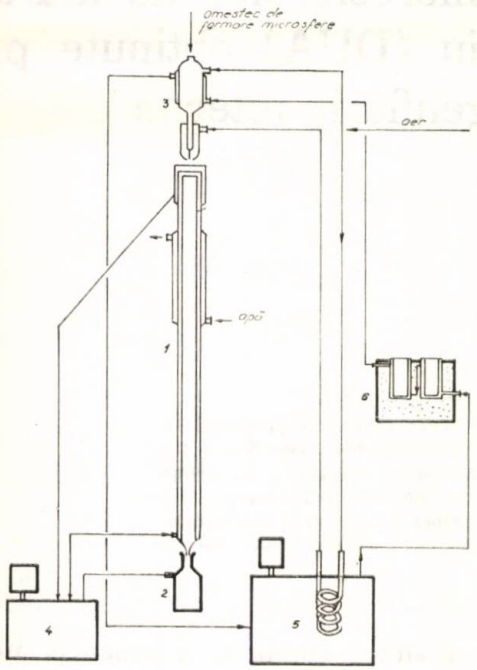



Fig. 1. Instalația de obținere a microsferelor de diuranat de amoniu (DUA).

## Partea experimentală

1. *Descrierea instalației*

S-a realizat o instalație de obținere a microsferelor crude de DUA, prezentată în figura 1. Partea principală a instalației o reprezintă coloana de gelifiere *1*, construită din două tuburi de sticlă concentrice. Tubul exterior este prevăzut la partea superioară cu o manta de răcire cu apă și un preaplin. La partea inferioară a coloanei de gelifiere se găsește un vas de colectare a produsului *2*. Cantitatea de material obținută fiind limitată de volumul acestui vas, instalația este discontinuă. Dispozitivul de alimentare și picurare *3* este format dintr-un rezervor de sticlă cu manta și un pulverizator cu seringă de construcție specială. Ca agent termic se utilizează uleiul de parafină, care este încălzit cu ajutorul unui termostat *4*, asigurînd totodată și circulația acestuia prin coloana de gelifiere. Răcirea amestecului de soluții utilizat în proces se realizează cu ajutorul alcoolului etilic furnizat la temperatură scăzută de răcitorul *5*. Azotatul de uranil și amestecul de HMTA și uree sînt răcite la temperaturi $< 0°C$ în dispozitivul *6*.

2. *Obținerea microsferelor de DUA*

În figura 2 este prezentată schema fluxului de operații pentru obținerea microsferelor de DUA prin metoda gelifierii interne. Soluția de UA substoichiometrică (cu raport molar $NO_3^-/U < 2$) s-a preparat prin dizolvarea oxizilor de uraniu în UA stoichiometric sau într-o cantitate substoichiometrică de acid azotic. Procedînd astfel, se pot obține soluții cu concentrații de uraniu pînă la 3,8M, față de numai 2,3 M, reprezentînd concentrația de saturație a UA. Soluția substoichiometrică de UA este răcită la o temperatură $< 0°C$ și este amestecată apoi cu soluțiile de HMTA și uree (răcite la aceeași temperatură), obținîndu-se amestecuri cu diferite rapoarte molare HMTA/U și uree/U. Amestecul răcit este pulverizat sub formă de picături în coloana de gelifiere plină cu ulei de parafină încălzit. La contactul cu acesta au loc reacțiile (6,1,2), producîndu-se solidificarea microsferelor în aproximativ 20 s. Pentru a se preveni lipirea picăturilor între ele, sau de peretele coloanei, s-a adăugat la uleiul de parafină 0,02% bromocet. După separarea uleiului de parafină, microsferele crude au fost spălate în două trepte, utilizînd tetraclorură de carbon și hidroxid de amoniu. În prima treaptă s-a urmărit îndepărtarea uleiului de parafină de pe suprafața microsferelor, iar în a doua, HMTA și ureea nereacționate, azotatul de amoniu și produsele de condensare formate în timpul gelifierii. În timpul spălării cu hidroxid de amoniu se produce transformarea oxidului de uraniu hidratat în diuranat de amoniu. Dacă spălarea nu se realizează în bune condiții, există riscul ca la operațiile următoare de uscare și calcinare să fie afectată integritatea microsferelor.

Microsferele spălate s-au uscat 24h în etuvă, la 105°C. Asupra loturilor de microsfere obținute s-au efectuat determinări de suprafață specifică, densitate aparentă și studii de porozimetrie, microscopie electronică și difracție de raze X.

## Rezultate și discuții

Pentru obținerea microsferelor de DUA prin metoda gelifierii interne s-au folosit o soluție substoichiometrică de UA cu concentrația de 700 gU/l și amestecuri de HMTA și uree, astfel încît să se obțină diverse rapoarte molare de HMTA/U și uree/U, (tabelul 1). La realizarea experimentelor s-a pornit de la premisa că un rol hotărîtor pentru chimismul procesului îl

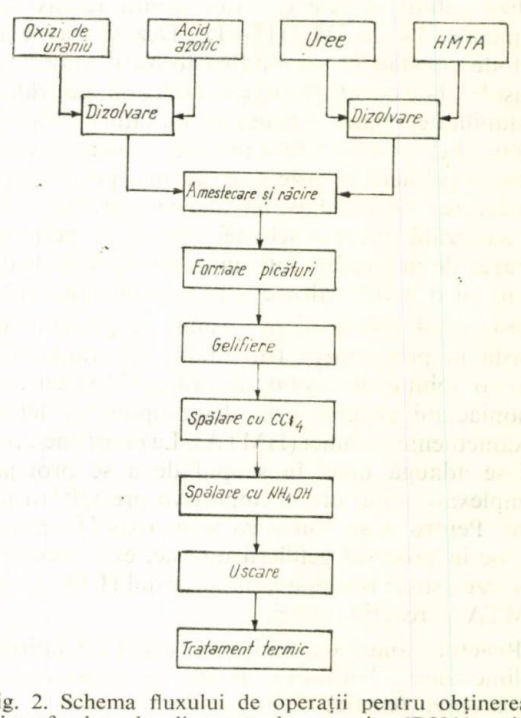



Fig. 2. Schema fluxului de operații pentru obținerea microsferelor de diuranat de amoniu (DUA) prin metoda gelifierii interne.

Tabelul 1

CONDIȚIILE DE PREPARARE ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MICROSFERELOR DE DIURANAT DE AMONIU (DUA)

| Nr. | Den. lot | Raport molar HMTA/U, uree/U | Densitate cu mercur, g/cm³ | Densitate cu heliu g/cm³ | Suprafață specifică, m²/g | Volum de pori, cm³/g | Aspect microscopic în fractură |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | A | 1,36; 1,32 | 2,12 | 4,47 | 24,1 | 0,29 | particule primare sub formă de ace și plăci bine împachetate. |
| 2 | B | 1,36; 1 | 2,30 | 5,63 | — | 0,21 | particule primare sub formă de ace și plăci bine împachetate. |
| 3 | C | 1,5 ; 1,32 | 2,33 | 3,52 | 25,3 | 0,20 | particule primare sub formă de ace și plăci bine împachetate. |
| 4 | D | 1 ; 1 | 1,05 | 3,61 | 10,3 | 0,97 | particule primare cu forme rotunjite. |
| 5 | E | 0,8 ; 1 | 1,08 | 3,34 | 7,2 | 0,56 | particule primare cu forme rotunjite. |

au componenții soluției inițiale, în special HMTA și ureea. Rolul lor derivă din faptul că pentru o anumită temperatură ei determină cantitatea agentului de gelifiere (amoniac), cu implicații profunde în determinarea microstructurii și, în final, a proprietăților mecanice. Loturile *A*, *B* și *C*, care au fost obținute folosindu-se rapoarte mari de HMTA/U, au o structură formată din ace și plăci foarte bine împachetate, (fig. 3). Loturile *D* și *E* la care raportul HMTA/U a fost mic, prezintă o structură cu un grad de împachetare mai scăzut și dimensiuni de grăunți mai mari, (fig. 4). După uscare în etuvă, microsferele de DUA din primele trei loturi, spre deosebire de celelalte, au avut suprafață netedă, sfericitate bună și nu s-au aglomerat, (fig. 5).

Distribuțiile volumelor de pori în funcție de rază au fost determinate prin metoda porozimetriei cu mercur. În figura 6 este reprezentată distribuția cumulată de porozitate, iar în figura 7 curbele derivate. Se observă că loturile *D* și *E* se disting atît prin porozitate totală mare, cît și prin faptul că maximele distribuțiilor respective sînt plasate la 0,7 μm, cu aproximativ un ordin de mărime mai mare decît razele medii de pori ale celorlalte probe. Această structură rarefiată nu conferă microsferelor de DUA proprietăți mecanice satisfăcătoare pentru a putea fi utilitate în fazele următoare. Se remarcă în același timp omogenitatea dimensională a porilor care rezultă din forma ascuțită a maximelor curbelor derivate. Toate acestea sînt în concordanță cu observațiile microscopice asupra texturii probelor. Loturile *D* și *E* au tendința de a se dezintegra în timpul operației de spălare și de a se aglomera la uscare.

Rezultatele determinărilor de suprafață specifică și densitate întăresc concluziile sudiilor microscopice și porozimetriei.

Studiile de difracție de raze X au arătat că în condițiile testate se formează o fază hexagonală cu compo-

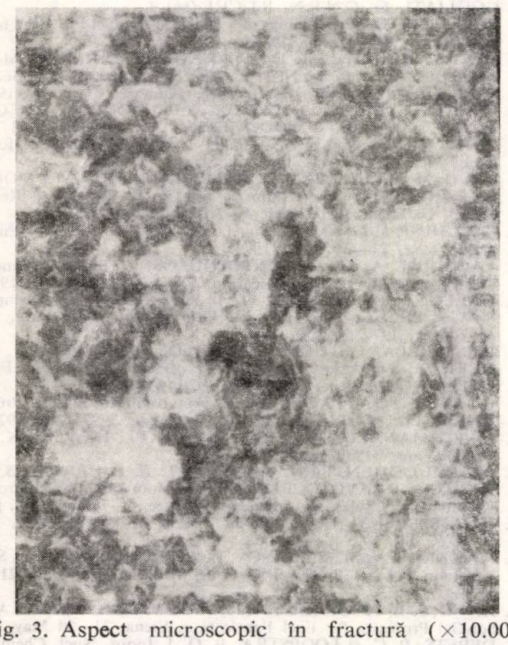


Fig. 3. Aspect microscopic în fractură (×10.000)

Fig. 4. Aspect microscopic în fractură (×10.000)

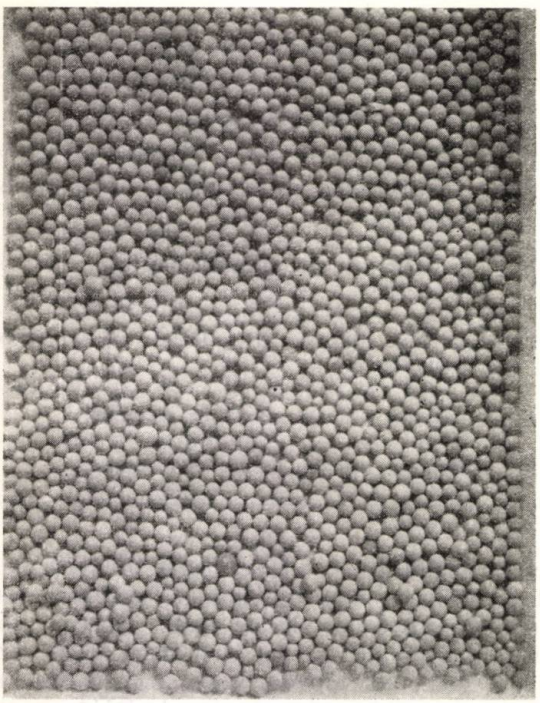


Fig. 5. Microsfere uscate de diuranat de amoniu (×3).

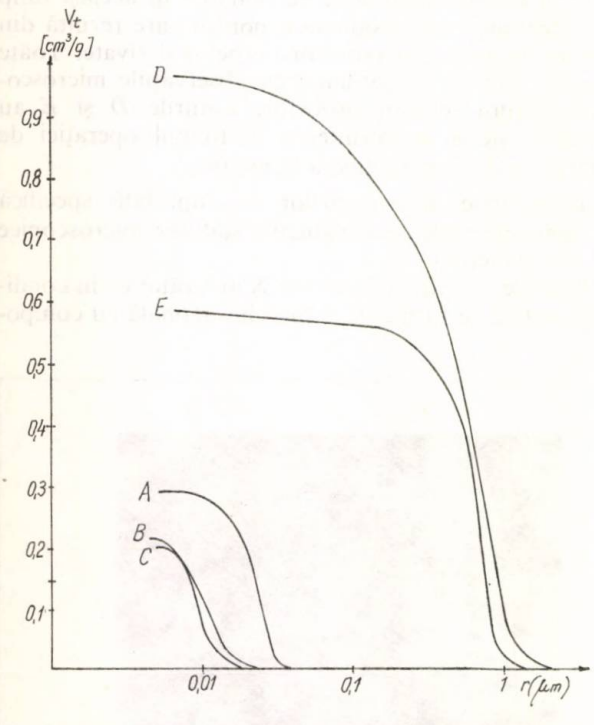



Fig. 6. Distribuţia cumulată de porozitate în microsferele de diuranat de amoniu (DUA).

ziţia $3UO_3 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$ reprezentînd tipul IV de DUA relatat de D e b e t s [17]. Din punct de vedere tehnologic primele trei loturi sînt apte pentru procesul de calcinare şi sinterizare, în vederea obţinerii microsferelor de bioxid de uraniu, utilizat la prepararea combustibilului nuclear pentru reactoare de tip HTGR*.

* Reactori de înaltă temperatură răciţi cu gaze.

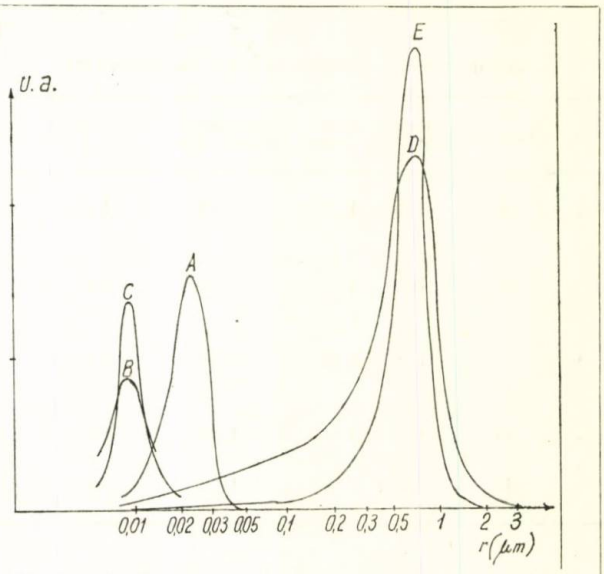



Fig. 7. Distribuţia porozităţii în microsferele de diuranat de amoniu (DUA).

## Concluzii

Metoda gelifierii interne reprezintă o cale uşoară pentru obţinerea combustibilului nuclear ceramic sub formă de microsfere de bioxid de uraniu.

Instalaţia de laborator ocupă un spaţiu mic, se manevrează uşor, putîndu-se preta la automatizare.

Utilizînd rapoarte HMTA/U mari se obţin microsfere de DUA cu suprafaţă specifică mare, densitate mare, volum de pori mic, structură bine împachetată şi bune proprietăţi mecanice.

Spălarea cu hidroxid de amoniu condiţionează comportarea microsferelor în etapele de uscare şi tratament termic.

Metoda gelifierii interne poate fi folosită pentru obţinerea combustibililor nucleari micşti şi, de asemenea, în domeniul nenuclear, pentru obţinerea oxizilor metalici sub formă de microsfere.

**Bibliografie**


1. GOGLIATI, G. C.N.E.N. RT/CHI (66) 9.
2. ZIFFERERO, M. Proceedings of a Panel on Sol-Gel Processes for Ceramic Fuel, Wien, 6—10 May, 1968, p. 9
3. KERR, J. M. FOWLER, D. L., BREMSER, A. H, SHERMAN, C. R, FERRELL, L. J. şi LYNCH E. D, Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee 4—7 May 1970, p. 342
4. LANE, E. S, Fletcher, J. M. FOX, A. C, HOLDWAY M. G., HYDE, K. R, LYON C. E, şi WOODHEAD, J. L, AERE-R 5241.
5. MUTO, T. Proceedings of a Panel on Sol-Gel Processes for Ceramic Fuel, Wien, 6—10 May 1968, p. 51.
6. LOYD, M. H, TALLENT, O. K, MC, DUFFEE, W. T., MORSE, L. E, şi HAIRE, R. G. Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlingburg, Tennesse 4—7 May 1970, p. 100
7. FACCHINI, A. G, I.A.E.A. Panel on Sol- Gel Processes for Fuel Fabrication, Viena, 21—24 May, 1973.
8. FACCHINI, A. G, GERONTOPOULOS, P, I.A.E.A. Panel on Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication, Vienna, 21—24 May, 1973.
9. GALLONE, S. SCHILEO, G. şi ZIFFERERO, M. Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee, 4—7 May, 1970, p. 150.
10. BRAMBILLA, G., GERONTOPOULOS, P., FACCHINI. A. G., şi NERI, D., Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee, 4—7 May, 1970, p. 191.
11. GOGLIATI, G. şi FACCHINI, A. Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee 4—7 May 1970, p. 210.
12. FÖRTHMAN, R., NAOMIDIS, A. NICKEL, H. şi BURK. W., KFA Jul-RW apr. 1970.
13. v.d. BRUGGHEN, F. W, NOOTHOUT, A. J, HERMANS, M. E. A, KANIJ, J. B şi VOTOCEK, O. Symposium on Sol-Gel Processes and Reactor Fuel Cycles, Gatlinburg, Tennessee, 4—7 May 1970, p. 235.
14. LANDSPERSKY H. şi VONECEK, I. Jaderna Energie, 21, nr. 1, 1975, p. 11.
15. MAKAROV, V. M., SEMENOV, B. A., şi SKATNICOV, A. S., I.A.E.A. Panel on Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication, Viena, 21—24 May, 1973.
16. KANIJ, J. B, NOOTHOUT, A. J, şi VOTOCEK, O., I.A.E.A. Panel on Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication, Viena, 21—24 May, 1973.
17. DEBETS, P. C, şi LOOPSTRA, B. O, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1963, p. 945.


* * *

LAURENȚIU FILIPESCU
MIHAELA MATEESCU

# Metodă cinetică de evaluare a reactivității fosforitelor naturale

D.C. 543.878:661.632

**The reactivity of phosphorites and the kinetics of their decomposition during the manufacturing process of the complex fertilizers by the nitric method have a great importance in the operation of the chemical commercial plants. This work presents a testing method for the phosphorites reactivity based on the kinetics of the decomposition process. The experimental data evidenced, that the chemical reaction controls the overall rate while the similarity of the kinetics data obtained from several types of phosphorites lead to the setting out of an estimating criteria for the relative chemical reactivity of the phosphorides.**

Fabricarea îngrășămintelor NPK prin prelucrarea extractului obținut în urma dezagregării rocilor fosfatice cu acid azotic a căpătat în ultimii ani o dezvoltare rapidă, datorită multiplelor avantaje pe care acest procedeu îl prezintă comparativ cu altele mai vechi, bazate pe descompunerea fosforitelor cu acid sulfuric. Deși procedeul este cunoscut de multă vreme și există numeroase lucrări publicate asupra echilibrului și cineticii proceselor de dezagregare și separare a componenților extractului acid [1—5], aplicarea la scara industrială a scos în evidență o serie de aspecte încă insuficient studiate. Una dintre aceste probleme este legată de perturbațiile care apar în faza de dezagregare a materiei prime, atunci cînd se trece de la un tip de fosforită la altul, diferit ca proveniență, structură mineralogică, compoziție, granulometrie etc.

Date fiind compoziția complexă și structura neunitară a rocilor fosfatice, caracterizarea reactivității lor după un criteriu riguros matematic întîmpină încă dificultăți [6].

În această lucrare a fost investigată o metodă de laborator pentru testarea reactivității mai multor tipuri de fosforite, bazată pe similitudinea curbelor cinetice de dezagregare cu acid azotic.

## 1. Cinetica procesului de dezagregare

Reacția de descompunere a fosforitelor cu acid azotic este o reacție de tipul lichid—solid necatalitică, descrisă în mod simplificat de modelul granulei cu miez nereacționat [7]. Conform acestui model, procesul global, controlat numai de una din etapele lui, difuziunea externă, difuziunea internă sau reacția chimică, este descris de una din relațiile următoare:

$$\tau/\tau_0 = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3 = X_B \qquad (1)$$

$$\tau/\tau_0 = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \qquad (2)$$

$$\tau/\tau_0 = 1 - \frac{r}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \qquad (3)$$

în care:

$\tau$ este timpul măsurat de la începutul transformării;
$\tau_0$ — timpul necesar transformării totale;
$r$ — raza miezului nereacționat;
$R$ — raza particulei inițiale;
$X_B$ — conversia la timpul $\tau$.

Procesul propriu-zis de dezagregare a fosforitelor se desfășoară în condiții diferite de cele impuse modelului cu miez nereacționat. Particularitățile acestui proces sînt determinate de structura globală neomogenă a fazei solide și de distribuția diverșilor componenți în interiorul aceleiași granule. Ca urmare, frontul de reacție avansează diferit către centrul granulei, în funcție de porozitatea și distribuția spațială a componenților fosforitei.

Analiza microscopică a scos în evidență faptul că particulele conținînd $Ca_{10}(PO_4)F_2$ ca principal component sînt înglobate într-o masă de carbonat de calciu, care în primele momente ale reacției se descompune rapid conducînd la scindarea particulei inițiale. Ruperea particulei în timpul atacului nitric continuă pînă la eliminarea totală a carbonatului de calciu din faza solidă, simultan cu descompunerea fosfatului de calciu. Din această cauză, datele experimentale trebuie interpretate în concordanță cu evoluția reală a procesului.

## 2. Partea experimentală

Avînd în vedere scopul urmărit — elaborarea unei metode de evaluare a reactivității fosforitelor naturale — experimentarea a fost condusă în condiții adecvate evidențierii parametrilor reacției chimice dintre fosfatul de calciu și acidul azotic. În acest scop au fost stabilite următoarele condiții de lucru: volumul probei de acid azotic: 200 ml, concentrația acidului azotic 1 mol/l, cantitatea de fosforită 1 g, dimensiunea particulelor de fosforită 400—500 μm, temperatura 25°C, turația agitatorului 540 rot/min.

Excesul mare de acid azotic reduce considerabil influența concentrației acestuia asupra procesului global, iar turația ridicată a agitatorului elimină

influenţa difuziunii externe. Deoarece reacţia este foarte rapidă, gradul de descompunere s-a măsurat la intervale de 15 s în primul minut şi apoi de 30 s pînă la descompunerea totală.

Pentru fiecare timp de contact stabilit, gradul de descompunere a fost măsurat independent prin raportarea cantităţii de calciu trecută în soluţie la cantitatea totală de calciu din proba iniţială. Rezultate reproductibile s-au obţinut numai atunci cînd probele de suspensie au fost neutralizate imediat după colectare cu cantitatea echivalentă de hidroxid de sodiu şi filtrate rapid sub vid.

Paralel cu analiza cineticii procesului chimic, s-a efectuat al doilea set de determinări vizînd evidenţierea modificării distribuţiei granulometrice a materialului solid în timpul descompunerii. Determinările au fost conduse în aceleaşi condiţii experimentale cu probe de 10 ori mai mari, efectuînd analize granulometrice independente pentru fiecare timp de contact, la intervale de 15 s pînă la un grad de descompunere de 70—90%.

## 3. Rezultate experimentale

Curbele cinetice caracteristice descompunerii unui sort de fosforite pentru fracţiunile granulometrice 315—400 şi 400—500 μm sînt prezentate în figura 1.

Toate sorturile testate au arătat o dependenţă similară a vitezei de descompunere în funcţie de randament şi dimensiunea particulelor. Conform ecuaţiilor (1—3), evidenţierea mecanismului procesului necesită reprezentarea mărimilor $(1 - X_B)$ şi $r/R$ calculate din datele cinetice în funcţie de $\tau/\tau_0$. În figurile 2 şi 3 sînt prezentate curbele obţinute pentru două sorturi de fosforite din Israel şi Siria, cu dimensiunea iniţială a particulelor cuprinsă între 400 şi 500 μm. Se observă că aceste figuri evidenţiază difuziunea prin materialul reacţionat ca determinantă de viteză. Întrucît produsele finale de reacţie sînt total solubile şi în condiţiile experimentului (exces mare de acid azotic şi turbulenţa puternică a suspensiei) este puţin probabil ca formarea fosfaţilor insolubili de calciu să controleze procesul global.

Date similare au fost obţinute şi pentru alte tipuri de fosforite utilizate în mod curent în industria îngrăşămintelor NPK.

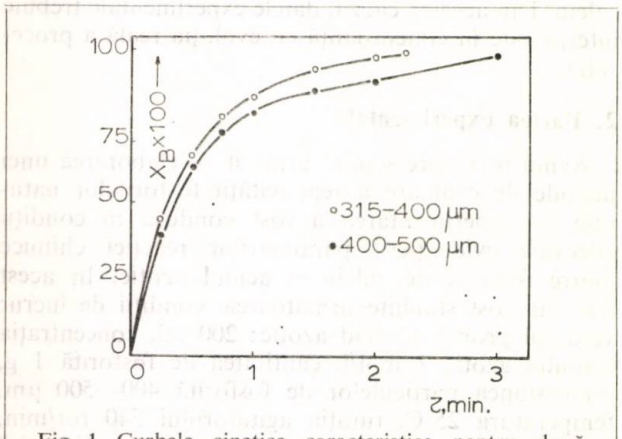



Fig. 1. Curbele cinetice caracteristice pentru două fracţiuni granulometrice din acelaşi sort de fosforite (Israel).

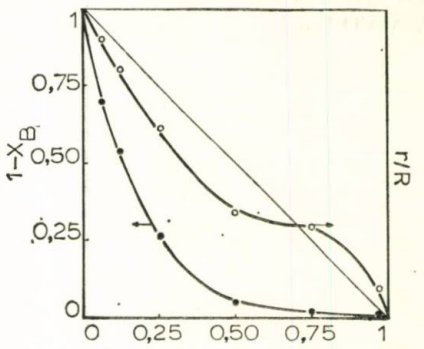



Fig. 2. Curbele cinetice conform ecuaţiilor (1—3) pentru un sort din fosforitele de Israel.

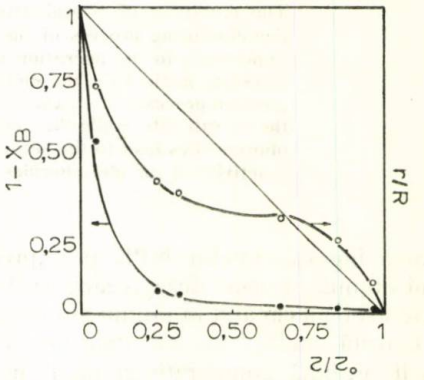



Fig. 3. Curbele cinetice conform ecuaţiilor (1—3) pentru un sort din fosforitele de Siria.

După cum s-a menţionat, ecuaţiile (1—3) nu descriu complet procesul deoarece carbonatul de calciu existent în masa fosforitelor în proporţie de 8—10% se descompune cu viteză mai mare decît fosfaţii de calciu, modificînd dimensiunea particulei reactante.

Rezultă că diferenţierea între treptele determinate de viteză ale procesului este mascată de mărunţirea materialului solid în faza iniţială de descompunere a carbonatului de calciu.

Analizele granulometrice ale reziduului solid colectat după un timp de contact sub un minut au arătat că nu există regularităţi în scindarea particulelor iniţiale şi, deci, nici o bază de descriere matematică a acestei faze a procesului global. Figura 4 pune în evidenţă această caracteristică pentru fosforitele de Israel, Siria şi Egipt.

Scindarea particulelor iniţiale modifică sensibil suprafaţa totală a materialului reactant, şi prin aceasta valoarea mărimii $\tau_0$.

Interpretarea corectă a datelor cinetice este totuşi posibilă dacă se obţin suficiente date experimentale pentru evaluarea raportului $\tau/\tau_0$ la diverse valori ale randamentului de transformare. Experimental, determinarea valorilor timpului necesar transformării totale ($\tau_0$) pentru cîteva fracţiuni granulometrice a permis trasarea curbelor din figura 5, care aproximează valoarea mărimii $\tau_0$ pentru orice dimensiune medie a particulelor rezultate în urma scindării.

Analizele granulometrice efectuate la intervale de 15 s în primul minut de contact între faze au arătat că dimensiunea medie a particulelor implicate rămîne între 300 şi 400 μm pentru fosforitele de Israel şi între 200 şi 300 μm pentru fosforitele de Siria.

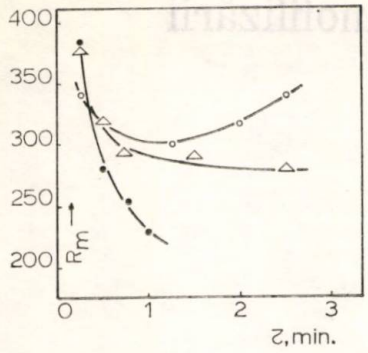



Fig. 4. Variaţia dimensiunii medii a granulei în timpul descompunerii:
△ — fosforite Egipt;
● — fosforite Siria;
○ — fosforite Israel

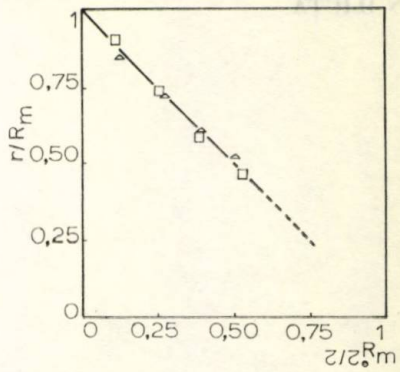



Fig. 6. Curba cinetică conform datelor recalculate (ecuaţia 3):
⊡ — fosforite Siria;
△ — fosforite Israel.

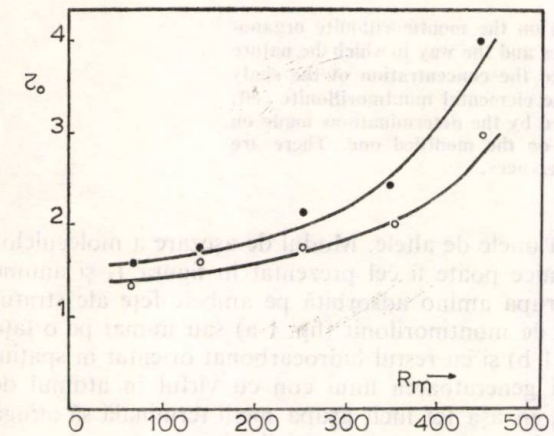



Fig. 5. Variaţia timpului de dezagregare în funcţie de dimensiunea iniţială a granulei;
● — fosforite Siria; ○ — fosforite Israel.

Sumarizarea calculelor de corelare a datelor cinetice cu analiza granulometrică a materialului reactant este prezentată în tabelul 1. Cu noile date calculate, diagrama $r/R_m$ funcţie de $(\tau/\tau_0)R_m$ din figura 6 arată că reacţia chimică este determinantă de viteză şi că procesul real este descris de relaţia (3).

Rezultă că, în condiţiile experimentale stabilite, este posibilă diferenţierea tuturor tipurilor de roci fosfatice în funcţie de reactivitatea lor specifică.

Ca termen de comparaţie a reactivităţii specifice poate fi ales raportul $(\tau/\tau_0)_{Rm}$ sau $\tau/\tau_0$ pentru un anume grad de transformare şi o anumită fracţiune granulometrică considerată.

Ca urmare, similitudinea datelor cinetice obţinute la descompunerea mai multor tipuri de fosforite, utilizate curent în fabricarea îngrăşămintelor NPK, permite compararea reactivităţii acestora la orice grad de transformare. Întrucît există o dependenţă specifică a raportului $\tau/\tau$ în funcţie de gradul de transformare pentru fiecare sort de materie primă, se poate aprecia că acest raport este o măsură a vitezei specifice de descompunere. Cunoscînd dependenţa $\tau/\tau_0$ în funcţie de $\eta$ pentru o materie primă-standard, parametrii procesului tehnologic determinaţi în condiţiile utilizării acestei materii prime pot fi ajustaţi în conformitate cu aceeaşi dependenţă $\tau/\tau_0$ în funcţie de $\eta$ obţinută prin testarea în laborator a oricărui nou tip de fosforită.

**Tabelul 1**

| Tipul fosforitei | τ, s | $R_m$, µm | $X_B$, % | $1-X_B$, % | $\tau_0^{R_m}$ s | $\tau/\tau_0^{R_m}$ | $\frac{r}{R_m}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Israel | 15 | 343,8 | 39,0 | 61,0 | 126 | 0,119 | 0,848 |
| | 30 | 289,6 | 61,8 | 38,2 | 112 | 0,268 | 0,725 |
| | 45 | 304,8 | 78,0 | 22,0 | 116 | 0,388 | 0,605 |
| | 60 | 348,0 | 85,0 | 15,0 | 120 | 0,500 | 0,530 |
| Siria | 15 | 380,7 | 28,8 | 71,2 | 160 | 0,094 | 0,892 |
| | 30 | 281,2 | 60,1 | 39,9 | 126 | 0,238 | 0,736 |
| | 45 | 262,0 | 79,1 | 20,9 | 120 | 0,375 | 0,593 |
| | 60 | 232,0 | 90,2 | 9,8 | 115 | 0,521 | 0,461 |

Faptul că diferenţele cele mai mari în reactivitatea specifică apar la grade de descompunere mai mici de 75% sugerează nu numai maniera în care trebuie condus procesul de descompunere la schimbarea tipului de materie primă utilizat, ci, în acelaşi timp, face posibilă şi elaborarea unor scheme mai complexe de circulaţie a fluidelor în instalaţiile cu două sau mai multe trepte de reacţie, în vederea ridicării productivităţii utilajelor.

## Concluzii

1. A fost studiat procesul de dezagregare nitrică a fosforitelor naturale în vederea elaborării unei metode de testare a reactivităţii diverselor tipuri de materii prime utilizate în industria îngrăşămintelor NPK.

2. În condiţiile unui set definit de parametri experimentali, s-a stabilit mecanismul descompunerii pe baza datelor cinetice obţinute pentru majoritatea tipurilor de materii prime.

3. Datele obţinute permit îmbunătăţirea reglării parametrilor tehnologici ai procesului de dezagregare şi sugerează noi posibilităţi de mărire a productivităţii instalaţiilor industriale.

**Bibliografie**

1. FLATT, R., BRUNISHOLTZ, G. şi DENERESZ, A. Helv. Chim. Acta, 37, 1954 p. 607
2. FLATT, R., BRUNISHOLTZ, G. şi TELL, G., Helv. Chim. Acta, 37, 1954, p. 2363.
3. FLATT, R., WILHELM, I. şi BRUNISHOLTZ, G., Helv. Chim. Acta, 39, 1956, p. 483.
4. PAHOMOVSKI, V. L. şi DOLIVO-DOBROVOLSKI, Zh. Prikl. Khim., 7, 1971, p. 1633.
5. MARGOLIS, F. G., DUBOVIŢKI, A. M. şi GLAZOVA, T. V., Rep. Sci. Research of Sci. Res. Inst. Fert. Insectofungicides 2, 1957, p. 38.
6. POZIN, M. E., KOPÎLEV, B. A., WANG LI-SHENG şi SHIGHKIN, G. I., Zh. Prikl. Khim. 36, 1963, p. 242.
7. LEVENSPIEL, O. Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.

* * *

ION ILIUȚĂ

# Mecanismul organofilizării montmorilonitului

D.C. 661.862.65

**The study presents some theoretical considerations on the montmorillonite organophilisation mechanism with different cationic tensides and the way in which the nature of these tensides and their concentration relative to the concentration of the shaly mineral influence the structural modifications of the elemental montmorillonite cell. The assumed mechanism was checked and confirmed by the determinations made on the parameters of the natural elemental cell and on the modified one. There are included 3 tables, 6 figures and 5 bibliographic references.**

Montmorilonitul se poate organofiliza cu diferite tenside cationice [1, 2]. În urma absorbției moleculelor de substanță organică la suprafața celulei elementare a mineralului argilos, aceasta suferă anumite modificări, care sînt determinate de mai mulți parametri, dintre care cei mai importanți sînt natura tensidei cationice și concentrația acesteia raportată la montmorilonit.

În această lucrare se prezintă unele considerații teoretice privind relația dintre parametrii enumerați și modificările structurale ale celulei elementare a montmorilonitului.

Modul de lucru privind organofilizarea argilelor a fost descris într-o lucrare anterioară [3]. Experimentele au fost efectuate cu montmorilonit extras din bentonita de Valea Chioarului care au o puritate de 95%, restul fiind hidromică, cuarț, calcit.

Formula moleculară a celulei de montmorilonit este $Al_2Si_4O_9(OH)_4$, avînd deci o masă moleculară 378. Cum capacitatea de schimb a acestei bentonite este de 60 meg/100 g argilă, rezultă că pentru o celulă elementară capacitatea de schimb este de 238 m.e.g.

În cazul utilizării ca agent de organofilizare a oleilaminei (care a dat rezultate bune în experimentele efectuate [3]) la capacitatea totală de schimb, ar rezulta o concentrație de tensidă în produsul final de 14%.

Moleculele de substanță organică pătrund între straturile de montmorilonit, care astfel se îndepărtează unele de altele. Modul de așezare a moleculelor organice poate fi cel prezentat în figura 1, și anume cu grupa amino adsorbită pe ambele fețe ale straturilor de montmorilonit (fig. 1 a) sau numai pe o față (fig. 1 b) și cu restul hidrocarbonat orientat în spațiu, după generatoarea unui con cu vîrful în atomul de azot, în așa fel încît grupa metil terminală să atingă stratul următor de montmorilonit.

Întrucît sarcinile electrice negative ale bentonitei se distribuie uniform pe cele două fețe ale stratului, atunci și moleculele de tensidă se vor adsorbi în mod regulat pe fețele stratului, astfel că o aranjare a moleculelor organice după modelul din figura 1 a este mai mobilă.

Numărul de molecule organice adsorbite este însă mic raportat la o celulă elementară, și dispunerea lanțului hidrocarbonat se poate face la întîmplare, sub unghiuri mici față de planul stratului de montmorilonit. Referitor la aranjarea spațială a moleculelor de tensidă cationică, datorită faptului că grupa amino (gruparea hidrofilă a tensidei utilizate) este cam de aceeași dimensiune cu grupa carboxil (calculată după lungimea legăturilor și a unghiurilor de valență), ea va ocupa în planul de bază al celulei elementare o suprafață de 18,5 Å$^2$. Suprafața planului de bază al celulei elementare este, însă de 61 Å$^2$ ($a = 7{,}01$ Å; $b = 8{,}65$ Å; $\alpha = 90°$); rezultă, deci, că acest plan de bază este ocupat de moleculele organice numai în proporție de 7,2%.

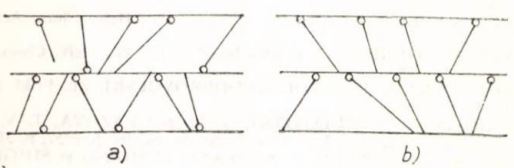



Fig. 1. Modelul organizării moleculelor de tensidă între structurile de montmorilonit

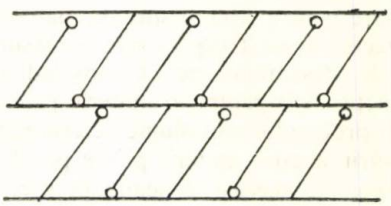


Fig. 2. Aranjarea ordonată a moleculelor de tensidă la concentrații superioare capacității de schimb a montmorilonitului.

Se poate astfel explica de ce tratînd montmorilonitul cu tensidă la capacitatea de schimb, el nu capătă proprietăţi organofile: catenele hidrocarbonate au o densitate prea mică pentru a conferi proprietăţi organofile.

În cazul tratării cu cantităţi suplimentare de tensidă cationică, se măreşte densitatea de molecule organice raportată la suprafaţa planului de bază, acestea avînd tendinţa de a se aranja mai ordonat, ca în figura 2.

Astfel, după modelul prezentat în figura 2 moleculele de substanţă organică sînt întrepătrunse, pînă cînd grupele metil marginale vor atinge suprafaţa stratului de montmorilonit. Cum organofilizarea are loc în condiţiile în care straturile succesive sînt mult îndepărtate unul de altul, la îndepărtarea apei prin uscare este de presupus că stratul monomolecular de substanţă organică adsorbit se va orienta la fel ca şi moleculele unui acid monocarboxilic saturat superior, adică sub un unghi de 63°38′ faţă de planul grupelor de metil, respectiv de planul de bază al stratului anorganic. La o cantitate suficientă de substanţă organică, moleculele se vor aranja într-o reţea plană, cum este cea prezentată în figura 3, avînd parametrii a = 7,38 Å şi b = 5,54 Å.

Chiar dacă o singură moleculă ocupă în planul de bază o suprafaţă de 18,5 Å$^2$, se observă uşor (din considerente geometrice de reţea) că ea „acoperă" (cînd are în vecinătate şi alte molecule) o suprafaţă mult mai mare, şi anume 41 Å$^2$. La o astfel de aranjare a moleculelor de substanţă organică pentru celula de montmorilonit cu suprafaţa bazei de 61 Å$^2$, o hidrofobizare totală cu un strat monomolecular de substanţă organică s-ar realiza dacă pentru fiecare celulă elementară ar reveni aproximativ 1,5 molecule substanţă organică, adică 400 g tensidă la 400 g substanţă anorganică, în cazul utilizării oleilaminei, ceea ce ar duce în final la o concentraţie de 50% substanţă organică în produsul organofilizat. În cazul utilizării tetradecilaminei, concentraţia finală este de 44,5%. În practică nu se poate organofiliza montmorilonit cu o concentraţie atît de mare de tensidă cationică, deoarece produsul de reacţie se prelucrează greu, substanţa organică împiedicînd filtrarea, uscarea şi măcinarea.

La organofilizare cu tenside cationice cu diferite mărimi de catenă, parametrul *c* al reţelei cristaline ar trebui să fie dat de lungimea catenei hidrocarbonate, în cazul cînd concentraţia tensidei este suficient de mare pentru ca moleculele să se aranjeze ordonat. În cazul că densitatea de molecule organice este mai mică, atunci există posibilitatea ca unghiul de înclinare al catenelor să fie mai mic de 63°38′; astfel,

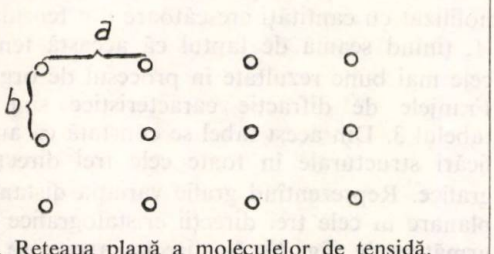


Fig. 3. Reţeaua plană a moleculelor de tensidă.

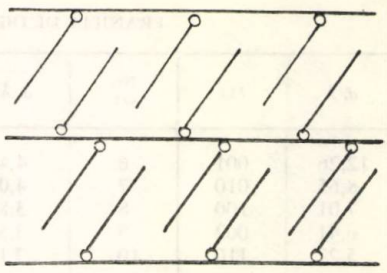


Fig. 4. Îndepărtarea reciprocă a straturilor de montmorilonit organofilizat la pătrunderea moleculelor organice.

parametrul *c* al reţelei va fi la rîndul său mai mic decît cel calculat din lungimea catenei şi unghiul de înclinare.

Prin aranjarea moleculelor de substanţă organică după modelul din figura 2, se poate explica procesul de „umflare" în medii organice a montmorilonitului organofilizat: moleculele mediului de dispersie se întrepătrund cu moleculele tensidei cationice folosite la organofilizare, şi astfel straturile se îndepărtează aşa cum se arată în figura 4.

Consideraţiile făcute sînt valabile în cazul cînd parametrii *a* şi *b* ai celulei elementare rămîn nemodificaţi, sau suprafaţa planului de bază este neschimbată; în realitate, în procesul organofilizării se modifică şi aceşti parametri, astfel că cele arătate au valabilitate parţială, dînd totuşi indicaţii utile referitoare la organofilizarea montmorilonitului.

Consideraţiile teoretice expuse au fost confirmate prin determinările practice efectuate.

Analiza structurii argilei şi a modificărilor structurale ale acesteia în procesul de organofilizare s-a efectuat prin metoda de difracţie cu raze X a pulberilor cu radiaţia CuK$\alpha$, folosindu-se difractometrul TUR-62. Indexarea roentgenogramelor s-a efectuat prin metoda I t o [4, 5], după criteriul reţelei inverse, utilizînd calculatorul electronic.

S-au analizat două serii de probe: o primă serie la care s-au utilizat drept agenţi de organofilizare aminele alifatice primare $C_{12}$, $C_{14}$, $C_{16}$, $C_{18}$ la aceleaşi concentraţii gravimetrice, iar o alta în care s-a utilizat tensida cationică *A* (care reprezintă un amestec de amine primare alifatice saturate şi nesaturate) în diferite concentraţii: 10, 20, 30 şi 40%, în raport cu produsul final. Franjele de difracţie caracteristice bentonitei studiate sînt prezentate în tabelul 1, unde prima coloană reprezintă distanţa interplanară în Å, iar cea de-a doua reprezintă indecşii *h*, *k* şi l.

Se constată prezenţa unor distanţe interplanare mari în direcţia axei cristalografice *c*, caracteristice montmorilonitului.

Pentru montmorilonitul organofilizat cu aminele $C_{12}$, $C_{14}$, $C_{16}$, $C_{18}$ se redau franjele de difracţie caracteristice în tabelul 2, în care se prezintă distanţele interplanare caracteristice şi indecşii *hk l* care arată direcţia cristalografică de orientare a planurilor reţelei.

**Tabelul 1**

FRANJELE DE DIFRACȚIE ALE MONTMORILONITULUI NATURAL

| Nr. crt. | *d*, Å | *hkl* | Nr. crt. | *d*, Å | *hkl* | Nr. crt. | *d*, Å | *hkl* | Nr. crt. | *d*, Å | *hkl* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 12,26 | 001 | 6 | 4,42 | 020 | 11 | 3.15 | 122 | 16 | 2,31 | 223 |
| 2 | 8,65 | 010 | 7 | 4,05 | 003 | 12 | 2,95 | 023 | 17 | 2,18 | 040 |
| 3 | 7,01 | 100 | 8 | 3,89 | 013 | 13 | 2,55 | 213 | 18 | 2,11 | 312 |
| 4 | 6,41 | 002 | 9 | 3,50 | 200 | 14 | 2,49 | 024 | 19 | 2,09 | 232 |
| 5 | 5,27 | 110 | 10 | 3,19 | 210 | 15 | 2,31 | 300 | 20 | 2,06 | 006 |

**Tabelul 2**

FRANJELE DE DIFRACȚIE ALE MONTMORILONITULUI ORGANOFILIZAT CU DIFERITE AMINE

| Amina | $C_{12}$ | | $C_{14}$ | | $C_{16}$ | | $C_{18}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nr. crt. | *d*, Å | *hkl* | *d*, Å | *hkl* | *d*, Å | *hkl* | *d*, Å | *hkl* |
| 1 | 13,78 | 001 | 16,97 | 001 | 18,50 | 001 | 22,50 | 001 |
| 2 | 8,03 | 010 | 8,18 | 010 | 9,62 | 010 | 11,40 | 010 |
| 3 | 7,13 | 100 | 6,50 | 100 | 5,24 | 100 | 7,62 | 003 |
| 4 | 4,97 | 111 | 5,03 | 110 | 4,66 | 021 | 7,02 | 022 |
| 5 | 4,45 | 003 | 4,48 | 112 | 4,03 | 004 | 6,23 | 013 |
| 6 | 4,22 | 112 | 4,11 | 004 | 3,27 | 221 | 5,15 | 100 |
| 7 | 4,04 | 013 | 4,03 | 020 | 3,20 | 005 | 4,43 | 122 |
| 8 | 3,84 | 103 | 3,56 | 104 | 3,03 | 024 | 4,30 | 005 |
| 9 | 3,23 | 210 | 3,03 | 105 | 2,92 | 015 | 4,04 | 030 |
| 10 | 3,19 | 202 | 2,67 | 016 | 2,82 | 025 | 2,95 | 035 |

Examinarea tabelului arată modificări ale celulei elementare în toate cele trei direcții cristalografice. Variația distanțelor interplanare în funcție de numărul de atomi de carbon din molecula substanței organice este prezentată în figura 5.

Din figură se constată că în direcția axei *a* are loc o scădere a distanței interplanare, iar în direcția axei *b* și *c*, o creștere a acestei distanțe. Distanța în direcția axei *c* este în strînsă legătură cu lungimea moleculelor

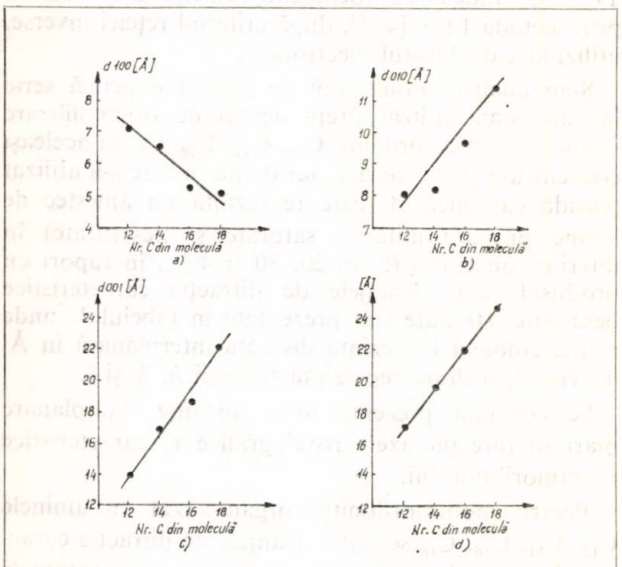



Fig. 5. Variația distanțelor interplanare în funcție de lungimea catenei:
*a* — în direcția axei *a*; *b* — în direcția axei *b*; *c* — în direcția axei c; *d* — variația lungimii moleculelor aminelor utilizate

tensidelor utilizate prezentate în figura 5 d. După cum se constată, distanța interplanară are valori apropiate de lungimea moleculelor, situîndu-se, totuși, sub valorile acesteia. Rezultă, deci, că moleculele de substanță organică sînt dispuse sub diferite unghiuri față de planul de bază. Aceste unghiuri se pot calcula cu formula $\sin \beta = \frac{d_{001}}{l}$, în care $d_{001}$ este distanța interplanară în direcția axei *c* pentru diferite tenside utilizate, iar *l* reprezintă lungimea moleculei de tensidă. Folosind datele din figura 5 *c* și *d* se găsesc următoarele valori pentru unghiuri: amina $C_{12}$: $\beta = 54°30'$; amina $C_{14}$: $\beta = 62°C$; amina $C_{16}$: $\beta = 60°$; amina $C_{18}$: $\beta = 63°30'$. După cum se observă unghiurile sînt destul de apropiate de valoarea normală a unghiului (63°38') sub care se dispun catenele față de planul de bază. Amina $C_{12}$ este mai „comprimată" între straturile de montmorilonit; de altfel, această amină nu organofilizează în suficientă măsură argila. Celelalte amine cu unghiurile mai apropiate de valoarea normală conferă o organofilie mai puternică [3].

S-a studiat și comportarea montmorilonitului organofilizat cu cantități crescătoare din tensida cationică *A*, ținînd seama de faptul că această tensidă a dat cele mai bune rezultate în procesul de organofilizare. Franjele de difracție caracteristice sînt redate în tabelul 3. Din acest tabel se constată că au loc modificări structurale în toate cele trei direcții cristalografice. Reprezentînd grafic variația distanțelor interplanare în cele trei direcții cristalografice se observă următoarele (fig. 6): în direcția axei *c* se constată o creștere a distanței interplanare așa cum rezultă din

Tabelul 3

FRANJELE DE DIFRACȚIE ALE MONTMORILONITULUI ORGANOFILIZAT CU TENSIDA A

| %, tensidă | 10 | | 20 | | 30 | | 40 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nr. crt. | *d*, Å | *hkl* | *d*, Å | *hkl* | *d*, Å | *hkl* | *d*, Å | *hkl* |
| 1 | 14,20 | 001 | 18,05 | 001 | 22,07 | 001 | 22,30 | 001 |
| 2 | 10,49 | 010 | 10,64 | 010 | 11,32 | 010 | 11,50 | 010 |
| 3 | 7,68 | 011 | 7,35 | 012 | 5,98 | 100 | 7,49 | 003 |
| 4 | 6,85 | 100 | 7,07 | 020 | 5,78 | 020 | 6,15 | 013 |
| 5 | 5,17 | 021 | 6,21 | 100 | 5,33 | 110 | 5,21 | 100 |
| 6 | 5,03 | 111 | 5,11 | 013 | 5,09 | 111 | 4,74 | 100 |
| 7 | 4,52 | 112 | 5,02 | 022 | 4,89 | 014 | 4,44 | 005 |
| 8 | 4,45 | 022 | 4,91 | 120 | 4,66 | 112 | 4,25 | 103 |
| 9 | 4,11 | 120 | 4,60 | 004 | 4,48 | 023 | 4,02 | 113 |
| 10 | 3,79 | 204 | 4,47 | 031 | 4,30 | 113 | 3,77 | 104 |
| 11 | 3,44 | 200 | 4,45 | 113 | 4,09 | 120 | 3,65 | 006 |
| 12 | 3,34 | 210 | 4,24 | 122 | 4,02 | 121 | 3,42 | 016 |
| 13 | 3,05 | 114 | 4,10 | 032 | 3,67 | 006 | 3,12 | 114 |
| 14 | 2,56 | 140 | 4,06 | 130 | 3,51 | 016 | 3,02 | 116 |
| 15 | 2,48 | 230 | 3,02 | 006 | 3,47 | 025 | 2,58 | 200 |

figura 6 *c*. Se constată că pentru cantități mici de substanță organică (10—30%), distanța interplanară variază direct proporțional cu concentrația acesteia. Peste concentrația de 30% această creștere este neînsemnată, tinzînd spre un palier. Molecula tensidei *A* are o lungime medie de 24,40Å, mult mai mare decît parametrul *c* al celulei elementare, astfel că la concentrații mici ea este așezată sub unghiuri mici față de planul de bază. Pe măsura creșterii cantității de tensidă, aceasta are tendința de a se aranja mai ordonat și dezvoltă forța mai mari de îndepărtare a stratului anorganic.

Unghiul de înclinare al catenelor pentru diferite concentrații calculat din distanțele interplanare dă următoarele valori: pentru concentrația de 10%: $\beta = 35°$; la 20%: $\beta = 48°$; la 30%: $\beta = 64°$; la 40%: $\beta = 65°$. Pentru ultimele două concentrații, unghiul de așezare a catenelor este foarte apropiat de unghiul normal de dispunere a catenelor, cu aceste ultime concentrații obținîndu-se de altfel, cele mai bune organofilizări.

Modificările structurale importante care apar în direcția axei *c* provoacă deformații și în direcțiile *a* și *b* (fig. 6 a,b). Astfel, se constată că în direcția axei *b* are loc o creștere a distanțelor interplanare direct proporțională cu cantitatea de substanță organică, în timp ce în direcția axei *a* are loc o scădere a acestora.

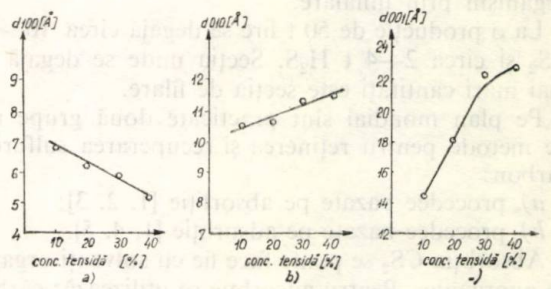



Fig. 6. Variația distanțelor interplanare funcție de concentrația tensidei A:
*a* — în direcția axei *a*; *b* — în direcția axei *b*; *c* — în direcția axei *c*.

## Concluzii

1. A fost propus un mecanism pentru organofilizarea montmorilonitului și s-au evidențiat factorii care determină modificările structurale ale celulei elementare a mineralului argilos.

2. Au fost efectuate determinări experimentale care au confirmat considerațiile teoretice expuse în prima parte a lucrării.

**Bibliografie**


1. DRIMUȘ, I., ILIUȚĂ, I., Rev. Chim., **26**, nr, 11, 1975, p. 908.
2. ILIUȚĂ, I., DRIMUȘ, I., PREDA, M., Rev. Chim. **29**, nr. 1, 1978, p. 17.
3. ILIUȚĂ, I., DRIMUȘ, I., PREDA, M., Rev. Chim. **29**, nr. 4. 1978, p. 293.
4. POP, I., NICULESCU, V., Structura corpului solid., Metode fizice de studiu, Ed. Academiei R.S.R., București, 1971, p. 140.
5. AZAROFF, L., BUERGER, M., The powder method in X-ray crystallography, Mc Graw Hill, New-York, 1958.

IANCU HÂNCU
IOAN ANTONESCU
MATEI MACOVEANU
GHEORGHE BALTAG

# Posibilitățile de îndepărtare a sulfurii de carbon din unele gaze industriale

D.Ç. 628.511

**In this paper the destruction process of the carbon sulphide under the UV radiations is studied. The influences of the temperature, of the gases concentration on the carbon sulphide and of the flow on conversion have been undertaken. The interpretation of the experimental data has been accomplished by means of the dispersional analysis. Further on the possibility of using this process on an industrial scale for the carbon sulphide depollution of the gases obtained at the manufacturing of the viscose type of artificial fibres is shown.**

În procesul de fabricare a fibrelor celulozice tip vîscoză, se degajă cantități însemnate de $CS_2$ și $H_2S$. Ambele substanțe sînt toxice, putînd pătrunde în organism prin inhalare.

La o producție de 50 t fire se degajă circa 10—12 t $CS_2$ și circa 2—4 t $H_2S$. Secția unde se degajă cele mai mari cantități este secția de filare.

Pe plan mondial sînt practicate două grupe mari de metode pentru reținerea și recuperarea sulfurii de carbon:

*a)* procedee bazate pe absorbție [1, 2, 3];

*b)* procedee bazate pe adsorbție [1, 4, 5].

Absorbția $CS_2$ se poate face fie cu solvenți organici, fie anorganici. Pentru adsorbție se utilizează: cărbune activ, pirită, oxid de fier, oxid de calciu, oxid de magneziu, alumină activă, oxid de zinc, cupru metalic, bentonită, zeoliți. Una dintre metodele folosite pe scară largă în industrie o constituie adsorbția pe cărbune activ.

În prezent, numeroase firme studiază posibilitățile de perfecționare a acestei metode, precum și imaginarea unor noi tehnici pentru reținerea $CS_2$.

Într-o instalație de recuperare a $CS_2$, eficiența reținerii acesteia scade după un anumit timp. Din motive economice, nu se trece imediat la regenerarea agentului folosit pentru reținerea $CS_2$, ci se merge în continuare pînă la o anumită concentrație a $CS_2$ în gazele de evacuare, valoare permisă de normele sanitare. Sînt situații cînd această concentrație-limită este depășită, sau chiar dacă nu este atinsă, ar fi de dorit ca nici o cantitate, oricît de mică, de $CS_2$ să nu ajungă în atmosferă.

În acest scop, s-a studiat o nouă cale de îndepărtare a $CS_2$ din aer, metodă care poate fi folosită ca atare sau împreună cu una dintre metodele folosite în prezent la scară industrială.

Încă din 1924 s-a observat experimental [6] că moleculele de $CS_2$ absorb radiații ultraviolete căpătînd un surplus de energie, ceea ce poate determina ruperea legăturilor dintre atomii de carbon și sulf.

Pornind de la acest fenomen, s-a urmărit distrucția $CS_2$ cu ajutorul radiațiilor UV, într-un reactor cu funcționare continuă.

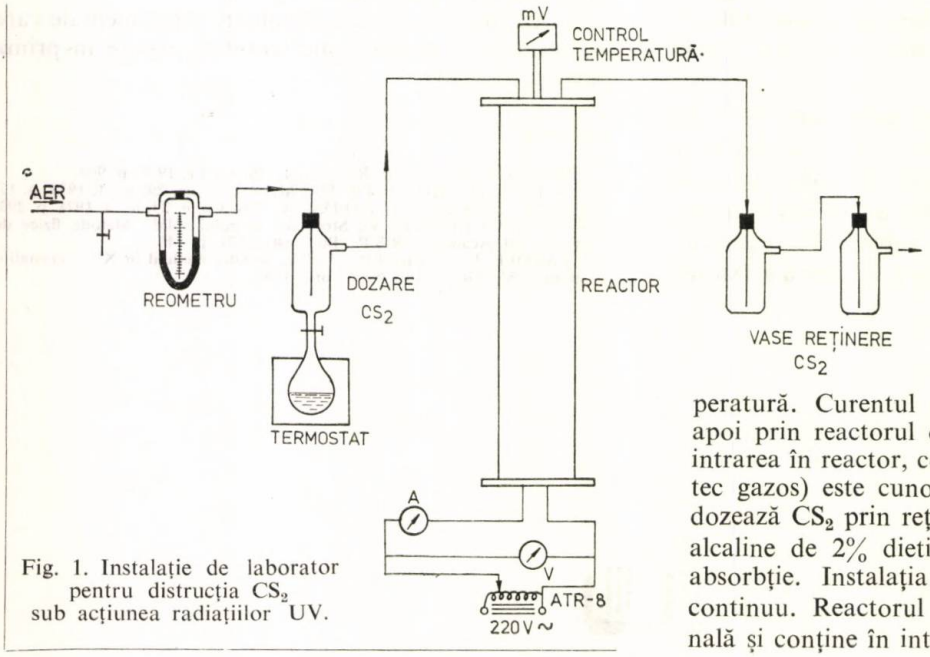



Fig. 1. Instalație de laborator pentru distrucția $CS_2$ sub acțiunea radiațiilor UV.

## Partea experimentală

Instalația experimentală folosită este prezentată în figura 1. Un curent de aer, al cărui debit este măsurat cu ajutorul unui reometru, antrenează o cantitate de $CS_2$ dintr-un vas de dozare care este astfel conceput încît să permită trecerea $CS_2$ sub formă de vapori numai datorită tensiunii sale de vapori la o anumită temperatură. Curentul de aer și de $CS_2$ este trecut apoi prin reactorul de distrucție cu radiații UV. La intrarea în reactor, concentrația $CS_2$ (mg $CS_2$/l amestec gazos) este cunoscută. La ieșirea din reactor se dozează $CS_2$ prin reținerea ei cu ajutorul unei soluții alcaline de 2% dietilamină, aflată în două vase de absorbție. Instalația descrisă (fig. 1) funcționează continuu. Reactorul folosit este de concepție originală și conține în interior o lampă de UV alimentată

de la rețeaua electrică de 220 V, prin intermediul unui autotransformator. În acest fel se poate varia curentul de alimentare a lămpii. Valoarea acestuia este măsurată cu ajutorul unui ampermetru. În experiențele efectuate s-a lucrat întotdeauna cu o intensitate de 3 A. Circulația amestecului de aer și $CS_2$ în interiorul reactorului este astfel concepută încît să asigure un contact cît mai bun între moleculele de $CS_2$ și radiațiile UV. Reactorul este metalic, prevăzut cu manta pentru termostatare și are dimensiunile: $H = 1000$ mm și $D = 140$ mm.

Pentru măsurarea temperaturii amestecului de aer și de $CS_2$ din reactor, s-a folosit un termocuplu Fe-Ko, a cărui sudură caldă a fost plasată în curentul de gaze. Ca aparat de măsură s-a utilizat un milivoltmetru etalonat în grade Celsius.

La conducerea experiențelor pe instalația descrisă s-a avut în vedere că sulfura de carbon formează cu aerul amestecuri explosive:

— limita inferioară de explozie :1% vol.;
— limita superioară de explozie :50% vol.

În studiul întreprins, concentrația $CS_2$ în curentul de aer trecut prin reactor s-a menținut sub valoarea corespunzătoare limitei inferioare de explozie, situație corespunzătoare realității existente la ieșirea din instalațiile de recuperare a $CS_2$ din cadrul fabricilor de fibre artificiale tip vîscoză.

Dozarea sulfurii de carbon în curentul de alimentare și în cel de ieșire din reactor s-a făcut printr-o metodă fotocolorimetrică. S-a folosit acțiunea aminelor secundare asupra $CS_2$ în prezența ionilor de cupru, cînd se formează dietilditiocarbamatul, de cupru, de culoare galbenă, care se poate colorimetra. Sensibilitatea metodei este de 0,0005 mg/ml.

Pentru dozarea $CS_2$ în curentul de gaze, amestecul de aer și $CS_2$ a fost dirijat prin două vase de absorbție care conțineau cîte 20 ml soluție alcoolică de 2% dietilamină. După absorbție, conținutul vaselor de absorbție s-a trecut cantitativ într-un flacon cotat de 50 ml, s-au adăugat 5 ml soluție alcoolică 0,1% acetat de cupru și s-a completat la semn cu soluție alcoolică 2% dietilamină.

La proba astfel preparată se determină extincția soluției pentru $\lambda = 470$ nm, într-o cuvă cu o grosime de 0,5 cm. De la extincția găsită se trece la concentrația $CS_2$ cu ajutorul unei curbe-etalon construite în prealabil.

Raportînd cantitatea de $CS_2$ la volumul de aer corespunzător, se determină în final mg $CS_2$/l amestec aer-$CS_2$.

Pentru cunoașterea volumului de aer se folosesc debitul citit la reometru și timpul de barbotare prin cele două vase de absorbție.

Metoda de dozare fotocolorimetrică a $CS_2$ este practicabilă pe domeniul 0,5—20 μg $CS_2$. Ea nu este specifică în prezența $H_2S$. În cazul prezenței $H_2S$ se folosesc două vase de absorbție conținînd arseniat de sodiu sau o soluție de 5% NaOH și apoi se montează cele două vase cu soluție absorbantă pentru $CS_2$.

Produsele de reacție au fost analizate cu ajutorul unor reactivi de absorbție specifici gazelor cu carbon și sulf în moleculă ($CO_2$, CO, $SO_2$, $SO_3$, COS) care s-ar putea forma, și apoi s-au dozat corespunzător.

**Prezentarea și interpretarea datelor experimentale**

Rezultatele obținute pe instalația cu funcționare continuă descrisă sînt prezentate în tabelul 1. S-a urmărit influența debitului, a temperaturii și a concentrației în $CS_2$ asupra procesului de distrucție a $CS_2$ din amestecul gazos aer—$CS_2$.

Pentru separarea și testarea efectelor cauzate de variația celor trei factori s-a folosit un program experimental de tipul experiențelor factoriale executate la mai multe niveluri, și anume:

— factorul $A$ (concentrația în mg $CS_2$/l amestec gazos la intrarea în reactor) cu 2 niveluri:

$$A_1 = 0{,}123 \text{ și } A_2 = 0{,}082$$

— factorul $B$ (debitul amestecului gazos, l/h) cu 3 niveluri:

$$B_1 = 30,\ B_2 = 50 \text{ și } B_3 = 70$$

— factorul $C$ (temperatura amestecului gazos în reactor, °C) cu 4 niveluri; $C_1 = 25$, $C_2 = 30$, $C_3 = 35$ și $C_4 = 45$.

**Tabelul 1**

CONVERSIA $CS_2$ ÎN DIFERITE CONDIȚII DE REACȚIE, %

| | $A_1$ | | | $A_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $B_1$ | $B_2$ | $B_3$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_3$ |
| $C_1$ | 70,82 | 72,30 | 69,21 | 82,92 | 83,21 | 81,30 |
| $C_2$ | 77,99 | 75,81 | 75,92 | 90,76 | 92,50 | 91,50 |
| $C_3$ | 87,83 | 83,54 | 86,20 | 95,60 | 97,32 | 94,97 |
| $C_4$ | 100,00 | 100,00 | 99,20 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

În continuare s-a utilizat analiza dispersională a datelor care a permis stabilirea factorilor și a interacțiunilor cu influență semnificativă. În acest scop s-au testat dispersiile prin compararea valorilor $F$ calculate cu valorile $F\alpha$ tabelate [7].

Pentru un prag de semnificație $\alpha = 0{,}05$ și gradele de libertate ($\nu_1$ și $\nu_2$) corespunzătoare, se constată că factorii $A$ și $C$, precum și interacțiunea $AC$ au o influență semnificativă asupra conversiei $CS_2$ în procesul de distrucție sub acțiunea radiațiilor UV. De aceea, s-a folosit în continuare tabelul parțial $AC$ (tabelul 2).

Tabelul 2 servește pentru raportarea față de intervalul de încredere în care se încadrează diferențele dintre două valori.

S-a utilizat $s_r^2 = 1{,}72$ și valoarea $t_{0.05}\,(6) = 2{,}447$. Cu aceste valori și folosindu-se relația:

$$d \pm t_\alpha \cdot \sqrt{s_r^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}} \qquad (1)$$

unde $k_1 = k_2 = 3$ și reprezintă numărul de experiențe iar $d$ reprezintă diferența dintre valorile conversiei obținute la fiecare combinație de nivel a factorilor $A$ și $C$; s-a obținut:

$$d \pm 2{,}67 \qquad (2)$$

Prin urmare, conform datelor prezentate în tabelul 2, atît trecerea lui $A$ de la nivelul $A_1$ la $A_2$, cît și trecerea

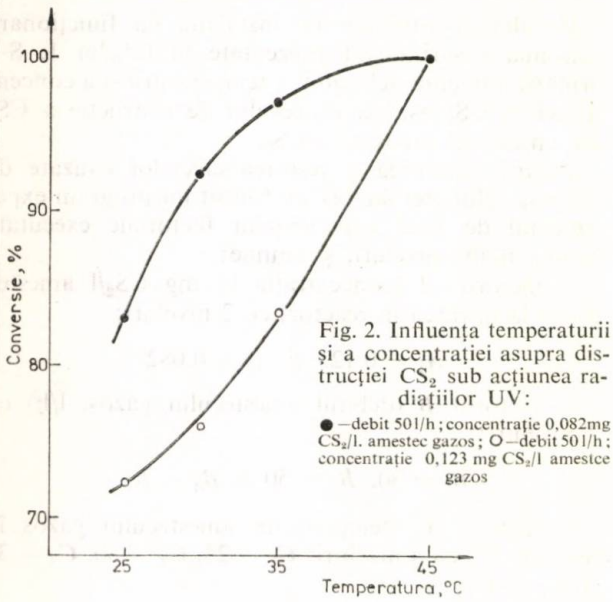



Fig. 2. Influenţa temperaturii şi a concentraţiei asupra distrucţiei $CS_2$ sub acţiunea radiaţiilor UV:

●—debit 50 l/h; concentraţie 0,082 mg $CS_2$/l. amestec gazos; O—debit 50 l/h; concentraţie 0,123 mg $CS_2$/l amestec gazos

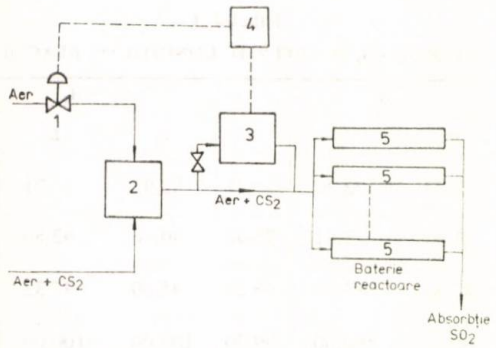



Fig. 3. Schema instalaţiei de distrucţie a $CS_2$ sub acţiunea radiaţiilor UV şi a sistemului de protecţie automată.

**Tabelul 2**

TABELUL PARŢIAL AC

| | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 70,77 | 76,57 | 85,85 | 99,70 |
| $A_2$ | 82,47 | 91,58 | 95,96 | 100,00 |

lui $C$ de la nivelul $C_1$ la $C_2$, $C_3$, $C_4$ determină creşterea semnificativă a conversiei în procesul de distrucţie a $CS_2$ sub acţiunea radiaţiilor UV. De aceea, pentru procesul de distrucţie studiat se recomandă să se lucreze, în primul rînd, cu combinaţia $A_2C_4$, valoarea lui $B$ neprezentînd interes. Se preferă, totuşi, valoarea $B_3$, deoarece debitul fiind mare, respectiv timpul de contact mic, productivitatea reactorului va fi mai mare.

Prin urmare, condiţiile recomandate, pentru domeniul studiat, sînt:

— concentraţia $CS_2$ în curentul de alimentare, 0,082 mg/l;

— debitul curentului de alimentare, 70 l/h;

— temperatura amestecului de reacţie, 45°C.

În aceste condiţii, conversia este practic totală.

În ceea ce priveşte influenţa concentraţiei asupra conversiei, aceasta este aşa după cum se poate vedea din figura 2.

La aceeaşi temperatură, conversia este mult mai mare în cazul concentraţiei mai mici. Se constată, de asemenea, că pentru o creştere cu cîteva grade, conversia $CS_2$ creşte sensibil. Ceea ce este important de subliniat îl constituie faptul că domeniul de temperatură favorabil distrucţiei $CS_2$ sub acţiunea radiaţiilor UV este foarte uşor de realizat practic.

Analiza amestecului gazos care iese din reactor a arătat că principalul component care rezultă la distrucţia $CS_2$ în condiţiile arătate îl constituie $SO_2$, care în cazul unităţilor de fibre artificiale tip vîscoză poate fi uşor reţinut utilizînd leşiile existente în aceste unităţi. Mai rezultă, de asemenea, mici cantităţi de $CO_2$ şi CO. Oxisulfură de carbon nu se formează, ceea ce era de aşteptat, avînd în vedere temperatura scăzută la care are loc distrucţia [8].

Dacă se are în vedere folosirea procedeului de distrucţie a $CS_2$ sub acţiunea radiaţiilor UV la scară industrială, se recomandă folosirea unei baterii de reactoare (fig. 3).

De asemenea, pentru a se preîntîmpina posibilitatea creşterii concentraţiei $CS_2$ peste limita inferioară de formare a amestecului explosiv cu aerul, ca urmare a unor defecţiuni întîmplătoare în procesul tehnologic respectiv, poate fi folosit un sistem de urmărire continuă a concentraţiei sulfurii de carbon cu ajutorul unui cromatograf sau un tip adecvat de analizor automat (*3* în fig. 3). Acest aparat va informa regulatorul automat *4* asupra valorii momentane a concentraţiei $CS_2$ în amestecul aer—$CS_2$ care alimentează bateria de reactoare *5*. Regulatorul automat comandă acţionarea elementului de execuţie *1* modificînd debitul de aer, astfel încît în vasul de omogenizare *2* concentraţia $CS_2$ să nu ajungă în domeniul interzis. Schema prezentată în figura 3 poate servi, de asemenea, pentru menţinerea concentraţiei $CS_2$ în amestecul de gaze care alimentează baterie de reactoare la o anumită valoare, optimă, la care distrucţia este totală în condiţiile de lucru date.

## Concluzii

*a.* Procedeul de distrucţie a $CS_2$ dintr-un flux de gaze, sub acţiunea radiaţiilor UV, poate fi folosit cu succes dacă se asigură concentraţii în afara limitelor de formare a amestecurilor explozive şi dacă există posibilităţi avantajoase din punct de vedere economic, de a se reţine $SO_2$ format.

*b.* Timpul de contact necesar între moleculele de $CS_2$ şi radiaţiile UV este foarte scurt.

*c.* Procedeul este continuu şi asigură o productivitate mare; prin folosirea unei baterii de reactoare cu radiaţii UV se poate asigura prelucrarea în vederea depoluării de $CS_2$ a unor cantităţi mari de gaze.

*d.* Temperatura influenţează pozitiv distrucţia $CS_2$; valorile necesare ale temperaturii pentru realizarea unei conversii maxime la distrucţia $CS_2$ se situează într-un domeniu uşor de practicat.

**Bibliografie**

1. SMÎROV, V., S. şi ARANOVICI, B., S. Proizvodstvo seroigleroda. Izd., Himia, Moskva-Leningrad, 1966.
2. RAMM, V., M. Absorbţionii proţesî v himiceskoi promîşlenosti, Goshimizdat, 1951.
3. LEVIT, R., M. şi SOROKIN, Ia., Z. Him. Volokna, **4**, 1959, p. 36.
4. LEVIT, R., M., Him Volokna, 5, 1959, p. 57.
5. LEVIT, R., M. şi SOROKIN, Ia., Z. Him. Volokna, 1, 1960, p. 34.
6. BRUHAT, G. şi PANTHENIER, M. Compt. rend., **178**, 1924, p. 1536.
7. GLÜCK, A., Metode matematice în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
8. * * * Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, **15**, 1964, p. 532, München-Berlin, ed. a 3-a

* * *

CONSTANTIN CALISTRU
ALEXANDRU STANCU

# Modelarea separării trioxidului de sulf din gazele rezultate în reactorul de oxidare a bioxidului de sulf

## I. Stoichiometria procesului de separare prin absorbție a trioxidului de sulf, cu formare de acid sulfuric monohidrat

D.C. 661.25.001.57

**The work is the first one in a series of works connected with the research of the separation of the sulphur trioxide from the contact gases. Starting from the premisis that the separation by absorption of the sulphur trioxide with the obtaining of a monohydrate belongs to the dissolution reaction [1] type chemical process, the stoichiometric relations of a thermal and matter balance are established in the process. Further one, mathematic models of a thermal and matter balance are elaborated on the basis of the balance algebric equations. In contrast with other works in the mathematic models of the process only the absorption parameters are involved, which permits the independent analysis of this particular stage.**

Separarea prin absorbție a trioxidului de sulf din gazele de la contact poate avea drept scop, în funcție de cerințe, fie obținerea oleumului, fie a acidului sulfuric monohidrat. Cele două procese sînt diferite din punctul de vedere al mecanismului macrocinetic: absorbția cu formare de oleum aparține procesului fizic tip dizolvare, iar absorbția cu formare de monohidrat aparține procesului chimic tip dizolvare-reacție [1—3]. Pentru aceste două procese au fost stabilite relații stoichiometrice de bilanț de masă și termic cu luarea în considerare a parametrilor, atît de la treapta de conversie a bioxidului de sulf, cît și de la absorbție [4, 5]. În prezent, datorită perfecționării metodelor de analiză a gazelor sulfurice [6], vor fi introduse în treapta de absorbție puncte de măsură care fac posibilă alcătuirea bilanțurilor de materiale și termice numai pe baza parametrilor măsurați în treapta de absorbție.

În această lucrare se stabilesc relațiile stoichiometrice în procesul separării trioxidului de sulf cu formare de monohidrat, cu parametrii prelevați numai de la treapta de absorbție. Prin intermediul relațiilor stoichiometrice astfel stabilite, se alcătuiesc modelele matematice de bilanț de masă și termic, care au avantajul că implică un număr mai mic de variabile măsurate și permit analiza independentă a etapei de absorbție.

În absorberele industriale pentru trioxidul de sulf masa de reacție este constituită din faza lichidă — soluția apoasă de acid sulfuric — și faza gazoasă, a cărei compoziție depinde de materia primă utilizată. Din tabelul 1 se poate observa că în afară de cazul cînd materia primă o constituie hidrogenul sulfurat, faza gazoasă este formată în principal din trioxid de sulf și componente inerte (oxigen și azot). Separarea trioxidului de sulf din această fază se realizează în soluții apoase de acid sulfuric, conform ecuației caracteristice (1) [1, 4]:

$$[SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \rightarrow$$

$$\rightarrow [SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \qquad (1)$$

Neglijînd transformarea în vapori a unei părți din apă, ca urmare a efectelor termice, procesul de separare a trioxidului de sulf, conform ecuației (1), implică

**Tabelul 1**

COMPOZIȚIA GAZELOR SULFURICE [7]

| Nr. crt. | Denumirea materiei prime | Compoziția gazelor după reactorul de contact | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $SO_3$ | | $H_2O$ | | inerte | |
| | | $X^0_{SO_3}$ | $\bar{X}^0_{SO_3}$ | $X^0_{H_2O}$ | $\bar{X}^0_{H_2O}$ | $X^0_{A''}$ | $\bar{X}^0_{A''}$ |
| 1 | Sulf elementar | $7{,}1 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}763 \cdot 10^{-1}$ | $2{,}064 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}157 \cdot 10^{-4}$ | 0,9278 | 0,821 |
| 2 | Pirită | $7{,}09 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}76 \cdot 10^{-1}$ | $2{,}06 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}155 \cdot 10^{-4}$ | 0,929 | 0,821 |
| 3 | Sulfat de calciu | $6{,}68 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}543 \cdot 10^{-1}$ | $1{,}74 \cdot 10^{-4}$ | $0{,}9 \cdot 10^{-4}$ | 0,933 | 0,845 |
| 4 | Hidrogen sulfurat | $6{,}51 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}671 \cdot 10^{-1}$ | $8{,}53 \cdot 10^{-2}$ | $4{,}94 \cdot 10^{-2}$ | 0,850 | 0,7835 |
| 5 | Bioxid de sulf concentrat | 0,146 | 0,3225 | — | — | 0,854 | 0,6775 |

**Tabelul 2**

ECUAȚIILE ALGEBRICE DE BILANȚ DE MASĂ

| | a. Sub forma cu număr de moli și grad de transformare | c. Sub forma cu mase de componente și grad de transformare. |
|---|---|---|
| Faza gazoasă | $n_{[]g} = n_{SO_3[]g} + n_{A''_{[]g}}$<br>$n_{SO_3[]g} = n^0_{SO_3[]g} - n^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$<br>$n_{A''_{[]g}} = n^0_{A''_{[]g}}$<br>$n_{[]g} = n^0_{[]g} - n^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$ | $m_{[]g} = m_{SO_3[]g} + m_{A''_{[]g}}$<br>$m_{SO_3[]g} = m^0_{SO_3[]g} - m^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$<br>$m_{A''_{[]g}} = m^0_{A''_{[]g}}$<br>$m_{[]g} = m^0_{[]g} - m^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$ |
| Faza lichidă | $n_{[]l} = n_{H_2SO_4[]l} + n_{H_2O[]l}$<br>$n_{H_2SO_4[]l} = n^0_{H_2SO_4[]l} + n^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$<br>$n_{H_2O[]l} = n^0_{H_2O[]l} - n^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$<br>$n_{[]l} = n^0_{[]l}$ | $m_{[]l} = m_{H_2SO_4[]l} + m_{H_2O[]l}$<br>$m_{H_2SO_4[]l} = m^0_{H_2SO_4[]l} + \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{SO_3}} \cdot m^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$<br>$m_{H_2O[]l} = m^0_{H_2O[]l} - \frac{M_{H_2O}}{M_{SO_3}} \cdot m^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$<br>$m_{[]l} = m^0_{[]l} + m^0_{SO_3[]g} \cdot \eta_{SO_3}$ |
| | b. Sub forma cu număr de moli și concentrații molare | d. Sub forma cu mase de componente și concentrații masice. |
| Faza gazoasă | $n_{SO_3[]g} = n^0_{[]g} \cdot x^0_{SO_3[]g} - n^0_{[]l}\left(x_{H_2SO_4[]l} - x^0_{H_2SO_4[]l}\right)$<br>$n_{A''_{[]g}} = n^0_{A''_{[]g}} = n^0_{[]g}\left(1 - x^0_{SO_3[]g}\right)$<br>$n_{[]g} = n^0_{[]g} - n^0_{[]l}\left(x_{H_2SO_4[]l} - x^0_{H_2SO_4[]l}\right)$ | $m_{SO_3[]g} = m^0_{[]g} \cdot \bar{x}^0_{SO_3[]g} + \left(m^0_{[]l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[]l} - m_{[]l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[]l}\right) \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}}$<br>$m_{A''_{[]g}} = m^0_{A''_{[]g}} = m^0_{[]g}\left(1 - \bar{x}^0_{SO_3[]g}\right)$<br>$m_{[]g} = m^0_{[]g} + \left(m^0_{[]l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[]l} - m_{[]l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[]l}\right) \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}}$ |
| Faza lichidă | $n_{H_2SO_4[]l} = n^0_{[]l} \cdot x_{H_2SO_4[]l}$<br>$n_{H_2O[]l} = n^0_{[]l} \cdot \left(1 - x_{H_2SO_4[]l}\right)$<br>$n_{[]l} = n^0_{[]l}$ | $m_{H_2SO_4[]l} = m_{[]l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[]l}$<br>$m_{H_2O[]l} = m^0_{[]l} - m^0_{[]l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[]l} - \left(m_{[]l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[]l} - m^0_{[]l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[]l}\right) \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2SO_4}}$<br>$m_{[]l} = \frac{m^0_{[]l}\left(1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4[]l} \cdot \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}}\right)}{1 - \bar{x}_{H_2SO_4[]l} \cdot \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}}}$ |

o singură transformare stoichiometrică independentă, și anume reacția dintre trioxidul de sulf și apă:

$$SO_{3[]g} + H_2O_{[]l} = H_2SO_{4[]l} \qquad (2)$$

Pentru reacția (2) se definește gradul de transformare a trioxidului de sulf sub forma relației (3), pe baza căreia se obțin ecuațiile algebrice de bilanț de masă, primare și secundare, date în tabelul 2.

$$\eta_{SO_3} = \frac{n^0_{SO_3[]g} - n_{SO_3[]g}}{n^0_{SO_3[]g}} = \frac{n^0_{H_2O[]l} - n_{H_2O[]l}}{n^0_{SO_3[]g}} = \frac{n_{H_2SO_4[]l} - n^0_{H_2SO_4[]l}}{n^0_{SO_3[]g}} \qquad (3)$$

Pentru absorbția trioxidului de sulf cu formarea soluțiilor apoase de acid sulfuric, conform ecuației caracteristice (1) și ecuațiilor din tabelul 2, s-au stabilit ecuațiile algebrice de bilanț termic din tabelul 3. Calculul entalpiilor componentelor și fazelor s-a făcut la starea de referință a căldurii de reacție standard ($T = 298{,}15°C$ și $p = 1$ at). Entalpia lichidului s-a calculat prin intermediul relației (4), stabilită prin interpolarea datelor experimentale existente [8]:

$$Cp_{H_2SO_4[]l} = (18 + 0{,}0533 \cdot T) \cdot 4185 \text{ J/kmol.°K} \qquad (4)$$

Analiza ecuațiilor din tabelele 2 și 3 conduce la observația că, la condiții inițiale (debite, concentrații, temperaturi) prestabilite, calculul bilanțului de materiale și termic, precum și al căldurii dezvoltate în

**Tabelul 3**

ECUAȚIILE ALGEBRICE DE BILANȚ TERMIC

Intrare

Faza gazoasă

$$Q^0_{[]g} = n^0_{[]g} \cdot h^0_{[]g}, \qquad J/h.$$

$$h^0_{[]g} = h^0_{SO_{3[]g}} \cdot x^0_{SO_{3[]g}} + h^{0\,''}_{A[]g} \cdot \left(1 - x^0_{SO_{3[]g}}\right), \qquad J/kmol.$$

$$h^0_{SO_{3[]g}} = 3{,}4317 \cdot 10^4 \left[T^0_{[]g} - 298\right] + 21{,}4190 \left[\left(T^0_{[]g}\right)^2 - 298^2\right] - 4{,}4026 \cdot 10^{-3} \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^3 - 298^3\right], \qquad J/kmol.$$

$$h^{0\,''}_{A[]g} \simeq h^0_{aer} = 2{,}624 \cdot 10^4 \left[T^0_{[]g} - 298\right] + 4{,}3738 \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^2 - 298^2\right] - 6{,}4030 \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^3 - 298^3\right] \cdot 10^{-4}, \qquad J/kmol.$$

$$h^0_{[]g} = x^0_{SO_{3[]g}} \cdot \left\{8{,}077 \cdot 10^3 \left[T^0_{[]g} - 298\right] + 17{,}0457 \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^2 - 298^2\right] - 3{,}7623 \cdot 10^{-3} \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^3 - 298^3\right]\right\} +$$

$$+ 2{,}624 \cdot 10^4 \cdot \left[T^0_{[]g} - 298\right] + 4{,}3738 \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^2 - 298^2\right] - 6{,}4030 \cdot 10^{-4} \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^3 - 298^3\right], \qquad J/kmol.$$

$$Q^0_{[]g} = n^0_{[]g} \cdot x^0_{SO_{3[]g}} \cdot \left\{8{,}077 \cdot 10^3 \left[T^0_{[]g} - 298\right] + 17{,}0457 \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^2 - 298^2\right] - 3{,}7623 \cdot 10^{-3} \left[\left(T^0_{[]g}\right)^3 - 298^3\right]\right\} +$$

$$+ n^0_{[]g} \cdot \left\{2{,}624 \cdot 10^4 \left[T^0_{[]g} - 298\right] + 4{,}3738 \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^2 - 298^2\right] - 6{,}4030 \cdot 10^{-4} \cdot \left[\left(T^0_{[]g}\right)^3 - 298^3\right]\right\}, \qquad J/kmol.$$

$$Q_{deg} = -\Delta_R H^0_{298} \cdot n^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3} - \Delta H^0_{diz.298} \cdot n^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3}, \qquad J/h.$$

$$Q_{deg} = 1{,}31953 \cdot 10^8 \cdot n^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3} - \Delta H^0_{diz.298} \cdot n^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3}, \qquad J/h.$$

Faza lichidă

$$Q^0_{[]l} = n^0_{[]l} \cdot h^0_{[]l}, \qquad J/h.$$

$$h^0_{[]l} \simeq h^0_{H_2SO_4[]l} = 7{,}533 \cdot 10^4 \left[T^0_{[]l} - 298\right] + 1{,}1159 \cdot 10^2 \cdot \left[\left(T^0_{[]l}\right)^2 - 298^2\right], \qquad J/kmol.$$

$$Q^0_{[]l} = n^0_{[]l} \left\{7{,}533 \cdot 10^4 \left[T^0_{[]l} - 298\right] + 1{,}1159 \cdot 10^2 \cdot \left[\left(T^0_{[]l}\right)^2 - 298^2\right]\right\}, \qquad J/h.$$

Ieșire

a. Sub forma cu număr de moli și grad de transformare.

Faza gazoasă

$$Q_{[]g} = n_{[]g} \cdot h_{[]g} = \left(n^0_{[]g} - n^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3}\right) \cdot \left[x_{SO_{3[]g}} \left(h_{SO_{3[]g}} - h_{A''_{[]g}}\right) + h_{A''_{[]g}}\right] = \left(n^0_{[]g} - n^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3}\right) \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{x^0_{SO_{3[]g}} \left(1 - \eta_{SO_3}\right)}{1 - x^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3}} \cdot \left(h_{SO_{3[]g}} - h_{A''_{[]g}}\right) + h_{A''_{[]g}}\right] = \left(n^0_{[]g} - n^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3}\right) \cdot \left\{\frac{x^0_{SO_{3[]g}} \left(1 - \eta_{SO_3}\right)}{1 - x^0_{SO_{3[]g}} \cdot \eta_{SO_3}} \cdot \right.$$

$$\cdot (8{,}077 \cdot 10^3 \cdot [T_{[]g} - 298] + 17{,}0457 \cdot [(T_{[]g})^2 - 298^2] - 3{,}7623 \cdot 10^{-3} [(T_{[]g})^3 - 298^3]) + 2{,}624 \cdot 10^4 [T_{[]g} - 298] +$$

$$\left. + 4{,}3738 \cdot [(T_{[]g})^2 - 298^2] - 6{,}4030 \cdot 10^{-4} \cdot [(T_{[]g})^3 - 298^3] \right\}, \qquad J/h.$$

Faza lichidă

$$Q_{[]l} = n_{[]l} \cdot h_{[]l} = n^0_{[]l} \cdot h_{[]l}, \qquad J/h$$

$$h_{[]l} \simeq h_{H_2SO_4[]l} = 7{,}533 \cdot 10^4 \cdot [T_{[]l} - 298] + 1{,}1159 \cdot 10^2 [(T_{[]l})^2 - 298^2], \qquad J/kmol.$$

$$Q_{[]l} = n^0_{[]l} [7{,}533 \cdot 10^4 (T_{[]l}) - 298] + 1{,}1159 \cdot 10^2 \left(T^2_{[]l} - 298^2\right)], \qquad J1h.$$

b. Sub forma cu număr de moli și concentrații molare.

Faza gazoasă

$$Q_{[]g} = \left[n^0_{[]g} - n^0_{[]l} \left(x_{H_2SO_4[]l} - x^0_{H_2SO_4[]l}\right)\right] \cdot h_{[]g} = \left[n^0_{[]g} - n^0_{[]l} \left(x_{H_2SO_4[]l} - x^0_{H_2SO_4[]l}\right)\right] \cdot$$

$$\cdot \left\{\frac{n^0_{[]g} \cdot x^0_{SO_{3[]g}} - n^0_{[]l} \left(x_{H_2SO_4[]l} - x^0_{H_2SO_4[]l}\right)}{n^0_{[]g} - n^0_{[]l} \left(x_{H_2SO_4[]l} - x^0_{H_2SO_4[]l}\right)} \cdot \left[8{,}077 \cdot 10^3 (T_{[]g} - 298) + 17{,}0457 \left(T^2_{[]g} - 298^2\right) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - 3{,}7623 \cdot 10^{-3} \left(T^3_{[]g} - 298^3\right)\right] + 2{,}624 \cdot 10^4 \cdot (T_{[]g} - 298) + 4{,}3738 \left(T^2_{[]g} - 298^2\right) - 6{,}4030 \cdot 10^{-4} \left(T^3_{[]g} - 298^3\right)\right\}, \qquad J/h.$$

**Tabelul 3** (continuare)

Ieşire

Faza lichidă.

$$Q_{[\,]l} = n^0_{[\,]l} \cdot h_{[\,]l} = n^0_{[\,]l} \left[ 7{,}533 \cdot 10^4 \left( T_{[\,]l} - 298 \right) + 1{,}1159 \cdot 10^2 \left( T^2_{[\,]l} - 298^2 \right) \right], \quad J/\text{h}.$$

c. Sub forma cu mase de componente şi grad de transformare.

Faza gazoasă

$$Q_{[\,]g} = m_{[\,]g} \frac{h_{[\,]g}}{M_{[\,]g}} = n_{[\,]g} \cdot h_{[\,]g} = n^0_{[\,]g} \cdot \left( 1 - x^0_{SO_3[\,]g} \cdot \eta_{SO_3} \right) \cdot h_{[\,]g} = V^0_{[\,]g} \cdot \frac{273}{T^0_{[\,]g}} \cdot \frac{1}{22{,}4} \cdot \left( 1 - x^0_{SO_3[\,]g} \eta_{SO_3} \right) \cdot h_{[\,]g} =$$

$$= V^0_{[\,]g} \frac{273}{T^0_{[\,]g}} \cdot \frac{1}{22{,}4} \cdot \left( 1 - x^0_{SO_3[\,]g} \cdot \eta_{SO_3} \right) \cdot \left\{ \frac{x^0_{SO_3[\,]g} \cdot \left( 1 - \eta_{SO_3} \right)}{1 - x^0_{SO_3[\,]g} \cdot \eta_{SO_3}} \cdot \left[ 8{,}077 \cdot 10^3 \left( T_{[\,]g} - 298 \right) + 17{,}0457 \cdot \left( T^2_{[\,]g} - 298^2 \right) - \right. \right.$$

$$\left. \left. - 3{,}7623 \cdot 10^{-3} \left( T^3_{[\,]g} - 298^3 \right) \right] + 2{,}624 \cdot 10^4 \cdot \left( T_{[\,]g} - 298 \right) + 4{,}3738 \left( T^2_{[\,]g} - 298^2 \right) - 6{,}4030 \cdot 10^{-4} \left( T^3_{[\,]g} - 298^3 \right) \right\}, \quad J/\text{h}.$$

Faza lichidă

$$Q_{[\,]l} = m^0_{[\,]l} \cdot \frac{h_{[\,]l}}{M_{[\,]l}} = \left( m^0_{[\,]l} + m^0_{SO_3[\,]g} \cdot \eta_{SO_3} \right) \cdot \frac{h_{[\,]l}}{M_{[\,]l}}$$

$$Q_{[\,]l} = \left( m^0_{[\,]l} + m^0_{SO_3[\,]g} \cdot \eta_{SO_3} \right) \cdot \frac{1}{M_{[\,]l}} \cdot \left[ 7{,}533 \cdot 10^4 \cdot \left( T_{[\,]l} - 298 \right) + 1{,}1159 \cdot 10^2 \left( T^2_{[\,]l} - 298^2 \right) \right], \quad J/\text{h}.$$

d. Sub forma cu mase de componente şi concentraţii masice.

Faza gazoasă

$$Q_{[\,]g} = \left[ m^0_{[\,]g} + \left( m^0_{[\,]l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]l} - m_{[\,]l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[\,]l} \right) \cdot \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}} \right] \cdot \frac{h_{[\,]g}}{M_{[\,]g}} = \left[ m^0_{[\,]g} + \left( m^0_{[\,]l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]l} - m_{[\,]l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[\,]l} \right) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}} \cdot \frac{1}{M_{[\,]g}} \right] \cdot \left\{ \frac{x^0_{SO_3[\,]g} \cdot \left( 1 - \eta_{SO_3} \right)}{1 - x^0_{SO_3[\,]g} \cdot \eta_{SO_3}} \cdot \left[ 8{,}077 \cdot 10^3 \cdot \left( T_{[\,]g} - 298 \right) + 17{,}0457 \left( T^2_{[\,]g} - 298^2 \right) - 3{,}7623 \cdot 10^{-3} \left( T^3_{[\,]g} - 298^3 \right) \right] + \right.$$

$$\left. + 2{,}642 \cdot 10^4 \left( T_{[\,]g} - 298 \right) + 4{,}3738 \cdot \left( T^2_{[\,]g} - 298^2 \right) - 6{,}4030 \cdot 10^{-4} \left( T^3_{[\,]g} - 298^3 \right) \right\}, \quad J/\text{h}.$$

Faza lichidă

$$Q_{[\,]l} = m_{[\,]l} \cdot \frac{h_{[\,]l}}{M_{[\,]l}}, \quad J/\text{h}$$

$$Q_{[\,]l} = \left[ \frac{m^0_{[\,]l} \left( 1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]l} \right) \cdot \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}}}{1 - \bar{x}_{H_2SO_4[\,]l} \cdot \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}}} \right] \cdot \frac{1}{M_{[\,]l}} \cdot \left[ 7{,}533 \cdot 10^4 \cdot \left( T_{[\,]l} - 298 \right) + 1{,}1159 \cdot 10^2 \left( T^2_{[\,]l} - 298^2 \right) \right], \quad J/\text{h}.$$

**Tabelul 4**

MODELUL MATEMATIC DE BILANȚ DE MASĂ

| Denumirea materialului | Materiale intrate | | Materiale ieșite | |
|---|---|---|---|---|
| | relația de calcul | kg/h | relația de calcul | kg/h |
| Trioxid de sulf | $m^0_{SO_3[\,]_g} = m_{[\,]_g} \cdot \bar{x}^0_{SO_3[\,]_g}$ | | $m_{SO_3[\,]_g} = m^0_{[\,]_g} \cdot \bar{x}^0_{SO_3[\,]_g} - \left(m_{[\,]_l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[\,]_l} - m^0_{[\,]_l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right) \cdot 0{,}8167$ | |
| Componente inerte | $m^0_{A''_{[\,]_g}} = m^0_{[\,]_g}\left(1 - \bar{x}^0_{SO_3[\,]_g}\right)$ | | $m_{A''_{[\,]_g}} = m^0_{A''_{[\,]_g}} = m^0_{[\,]_g}\left(1 - \bar{x}^0_{SO_3[\,]_g}\right)$ | |
| Acid sulfuric | $m^0_{H_2SO_4[\,]_l} = m^0_{[\,]_l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]_l}$ | | $m_{H_2SO_4[\,]_l} = m^0_{[\,]_l} \dfrac{1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]_l} \cdot 0{,}8167}{1 - \bar{x}_{H_2SO_4[\,]_l} \cdot 0{,}8167} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[\,]_l}$ | |
| Apă | $m^0_{H_2O[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}\left(1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right)$ | | $m_{H_2O[\,]_l} = m^0_{[\,]_l}\left(1 - \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right) - \left(m_{[\,]_l} \cdot \bar{x}_{H_2SO_4[\,]_l} - m^0_{[\,]_l} \cdot \bar{x}^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right) \cdot 0{,}1837$ | |
| Total masă de reacție | $\Sigma m^0_{i[\,]_g} + \Sigma m^0_{j[\,]_l}$ | | $\Sigma m_{i[\,]_g} + \Sigma m_{j[\,]_l}$ | |

**Tabelul 5**

MODELUL MATEMATIC DE BILANȚ TERMIC

| Denumirea | Călduri intrate | |
|---|---|---|
| | relația de calcul | J/h |
| Căldura fazei gazoase | $Q^0_{[\,]_g} = n^0_{[\,]_g}\, x^0_{SO_3[\,]_g}\left\{8{,}077 \cdot 10^3\left(T^0_{[\,]_g} - 298\right) + 17{,}0457\left[\left(T^0_{[\,]_g}\right)^2 - 298^2\right] - 3{,}7623 \cdot 10^{-3}\left[\left(T^0_{[\,]_g}\right)^3 - 298^3\right]\right\} + n^0_{[\,]_g}\left\{2{,}624 \cdot 10^4\left(T^0_{[\,]_g} - 298\right) + 4{,}3738\left[\left(T^0_{[\,]_g}\right)^2 - 298^2\right] - 6{,}4030 \cdot 10^{-4}\left[\left(T^0_{[\,]_g}\right)^3 - 298^3\right]\right\}$ | |
| Căldura fazei lichide | $Q^0_{[\,]_l} = n^0_{[\,]_l}\left\{7{,}533 \cdot 10^4\left[T^0_{[\,]_l} - 298\right] + 1{,}1159 \cdot 10^2\left[\left(T^0_{[\,]_l}\right)^2 - 298^2\right]\right\}$ | |
| Căldura de reacție standard | $Q_R = -\,\Delta_R H^0_{298} \cdot n^0_{[\,]_l}\left(x_{H_2SO_4[\,]_l} - x^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right)$ | |
| Căldura de dizolvare standard | $Q_D = -\,\Delta H^0_{diz.298} \cdot n^0_{[\,]_l}\left(x_{H_2SO_4[\,]_l} - x^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right)$ | |
| Total călduri intrate | $Q^0_{[\,]_g} + Q^0_{[\,]_l} + Q_R + Q_D$ | |
| | Călduri ieșite | |
| Căldura fazei gazoase | $Q_{[\,]_g} = \left[n^0_{[\,]_g} - n^0_{[\,]_l}\left(x_{H_2SO_4[\,]_l} - x^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right)\right]\left\{\dfrac{n^0_{[\,]_g} \cdot x^0_{SO_3[\,]_g} - n^0_{[\,]_l}\left(x_{H_2SO_4[\,]_l} - x^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right)}{n^0_{[\,]_g} - n^0_{[\,]_l}\left(x_{H_2SO_4[\,]_l} - x^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right)} \cdot \left[8{,}077 \cdot 10^3\left(T_{[\,]_g} - 298\right) + 17{,}0457\left(T^2_{[\,]_g} - 298^2\right) - 3{,}7623 \cdot 10^{-3}\left(T^3_{[\,]_g} - 298^3\right)\right] + 2{,}624 \cdot 10^4\left(T_{[\,]_g} - 298\right) + 4{,}3738\left(T^2_{[\,]_g} - 298^2\right) - 6{,}4030 \cdot 10^{-4}\left(T^3_{[\,]_g} - 298^3\right)\right\}$ | |
| Căldura fazei lichide | $Q_{[\,]_l} = n^0_{[\,]_l}\left[7{,}533 \cdot 10^4\left(T_{[\,]_l} - 298\right) + 1{,}1159 \cdot 10^2\left(T^2_{[\,]_l} - 298^2\right)\right.$ | |
| Căldura dezvoltată în proces | $Q = n^0_{[\,]_g}\left(h^0_{A''_{[\,]_g}} - h_{A''_{[\,]_g}}\right) + n^0_{[\,]_g} \cdot x^0_{SO_3[\,]_g}\left[\left(h^0_{SO_3[\,]_g} - h_{SO_3[\,]_g}\right) - \left(h^0_{A''_{[\,]_g}} - h_{A''_{[\,]_g}}\right)\right] - \left(\Delta_R H^0_{298} + \Delta H^0_{diz.298} - h_{SO_3[\,]_g}\right) n^0_{[\,]_l}\left(x_{H_2SO_4[\,]_l} - x^0_{H_2SO_4[\,]_l}\right) - n^0_{[\,]_l}\left(h_{[\,]_l} - h^0_{[\,]_l}\right.$ | |
| Total călduri ieșite | $Q_{[\,]_g} + Q_{[\,]_l} + Q$ | |

proces impune măsurarea numai a concentrației finale a acidului și a temperaturii finale a celor două faze. Corelarea acestor parametri este concretizată în modelele matematice de bilanț de masă și termic, date în tabelele 4 și 5.

## Concluzii

1. Se consideră că separarea prin absorbție a trioxidului de sulf, cu formare de monohidrat, face parte din procesul chimic tip dizolvare-reacție. Pe baza ecuației caracteristice și a transformărilor stoichiometrice implicate, se stabilesc ecuațiile algebrice de bilanț de masă și termic.

2. Analiza ecuațiilor algebrice stabilite arată că, la condiții inițiale prestabilite, calculul bilanțului de masă și termic la absorbția trioxidului de sulf cu formare de monohidrat impune măsurarea numai a concentrației acidului produs și a temperaturilor finale a celor două faze. Se stabilesc modelele matematice de bilanț de masă și termic.

### Notații

$A''$ — componente inerte.
$h^\circ$ — entalpie inițială.
$h$ — entalpie finală.
$H$ — căldură de dizolvare.
$m^\circ$ — debit masic inițial.
$m$ — debit masic final.
$n^\circ$ — debit molar inițial.
$n$ — debit molar final.
$M$ — masă molară.
$Q^\circ$ — debit de căldură intrată.
$Q$ — debit de căldură ieșită.
$x$ — fracție molară.
$\bar{x}$ — fracție masică.
$\eta$ — grad de transformare.
$[]_g$ — fază gazoasă.
$[]_l$ — fază lichidă.


**Bibliografie**

1. CALISTRU, C., și LEONTE, C. Tehnologia substanțelor anorganice, Editura didactică și pedagogică, București, 1972, p. 409.
2. CALISTRU, C., BALASANIAN, I., și GRIGORIU, I., Inginerie chimică II, Tehnologii concrete, C.D.I.C.P., București, 1971., p. 100.
3. CALISTRU, C., BALASANIAN, I., GRIGORIU, I., HAGIU, C., IFRIM, L., și LEONTE, C., Inginerie chimică. I. Ingineria proceselor chimice, C.D.I.C.P., București, 1970, p. 125.
4. BALASANIAN, I., și GRIGORIU, I., Rev. chim., **27**, nr. 2, 1976, p. 118
5. BALASANIAN, I., și GRIGORIU, I., Buletinul I. P. Iași, **XXI** (XXV) fasc. 3—4, secția II, Chimie și Inginerie chimică, 1975, p. 47.
6. NEBBIA, L., Chim. Ind., **52**, nr. 2, 1970, p. 28.
7. PINCOVSCHI, E. Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Ed. tehnică, București, 1967, p. 277—288.
8. ***Perry's, Chemical Engineers' Handbook, Fourth Edition, McGraw-Hill-1963, p. 3—126.


* * *

# recenzie

* * * Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Thorium. Ergänzungsband, Teil C. 1. Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Toriu. Volum suplimentar, Fascicola C 1. Combinații cu gaze nobile, hidrogen, oxigen.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978, 256 pag.

Primul volum despre toriu, în cadrul Tratatului Gmelin, a apărut în 1955 și descria obținerea toriului pur, proprietățile metalului și aliajelor sale, precum și compușii săi, cuprinzînd datele publicate în literatură pînă în anul 1949. În 1976 a apărut fascicola suplimentară C 2, descriind oxizii toriului, iar fascicola C 1, publicată în 1978, completează seria.

În fascicola C 2 sînt descriși compușii cu gaze nobile, hidrogen și oxigen. Se cunoaște de fapt un singur compus din prima categorie, un perxenat dublu $K_4Th(XeO_6)_2 . 4H_2O$. Diagrama de faze a sistemului toriu-hidrogen indică formarea a două hidruri: $ThH_2$ și $Th_4H_{15}$, care au fost studiate în detaliu. Hidrura $Th_4H_{15}$ și analogul său deuterat manifestă proprietăți de superconductor la temperaturi joase, ceea ce a stimulat un mare interes pentru acest compus. S-au preparat și hidruri ternare, de exemplu $Th(BH_4)_4$ și $Th(AlH_4)_4$. Se cunosc doi compuși ai toriului cu oxigenul: oxidul nestabil ThO și dioxidul $ThO_2$, un compus deosebit de stabil termic și greu fuzibil. Dioxidul este important în tehnologia nucleară, fiindcă $^{232}Th$ poate fi transformat în $^{233}U$ fisionabil, în așa-numitul « reactor de temperatură înaltă răcit cu gaz », care funcționează la temperatura de 1000°C, asigurînd o conversie de 90%. În plus, dioxidul de toriu are și alte întrebuințări, manifestînd proprietăți catalitice, dar din cauza radioactivității sale, utilizarea pe scară largă este puțin probabilă în acest scop.

În legătură cu utilizarea dioxidului de toriu drept combustibil nuclear, proprietățile sale fizice și chimice au fost studiate deosebit de detaliat. Tratarea acestui compus ocupă 183 pagini, iar dacă se ține seama că textul este foarte condensat, reiese cît de bine este cunoscut acest compus. Se descriu modalitățile de preparare a dioxidului de toriu (inclusiv procedeele de obținere sub formă de microsfere și monocristale), structura sa cristalină, proprietățile termodinamice termice, optice, electrice și magnetice reacțiile sale cu nemetale și metale, cu săruri topite, proprietățile sale de schimb ionic și diverse întrebuințări. Reactorul nuclear cu toriu, amintit, utilizează drept combustibil amestecul $ThO_2+UO_2$, și un moderator de grafit, folosind heliul ca agent de răcire. Combustibilul nuclear se introduce sub formă de microsfere sinterizate. Asemenea reactoare au fost experimentate în U.S.A. și R.F.G.

Volumul a fost scris în întregime de dr. C. Keller, de la Centrul de cercetări nucleare din Karlsruhe (RFG), cunoscut specialist în chimia nucleară și autorul mai multor monografii despre elementele actinoide și transuranice, și a altor volume ale tratatului Gmelin. A fost prelucrată literatura publicată pînă la finele anului 1976, iar listele bibliografice citează numeroase lucrări dispersate într-un număr mare de reviste, precum și lucrări nepublicate anterior. Fără îndoială că acest volum îmbogățește literatura cu o monografie extrem de utilă specialistului interesat în chimia elementelor radioactive.

I. HAIDUC

VASILE MARINOIU
COSTICĂ STRĂTULĂ

# Conducerea optimală a proceselor de superfracţionare

D.Ç. 66.048.37:547.313.2

**The work studies the problems of reflux and that of the vapour-load upon fractionating columns for high-purity components required in the petrochemical industry. Under the conditions of varying composition, of changing temperature and of various feed flow rates, the establishment of the reflux and of the vapour-load which lead to the maximum benefit was undertaken, taking into consideration, at the same time, the restrictions imposed for the top and the bottom products of the column.**

Separarea componenţilor de înaltă puritate pentru industria petrochimică necesită coloane de fracţionare cu număr mare de talere, raţii de reflux apreciabile şi consumuri energetice impresionante. În tabelul 1 sînt prezentate cîteva exemple de separări curent întîlnite în cadrul proceselor petrochimice. Analiza costului energiei calorice date la baza coloanelor de superfracţionare din tabelul 1 raportat la costul produsului principal arată că acesta variază în limitele de 10 şi 25%. Energia calorică introdusă la baza coloanei este extrasă pe la vîrful coloanei prin condensarea vaporilor. Faţă de soluţiile care se propun în prezent, cum sînt cele cu energie integrată [7, 9], în cazul soluţiei clasice, energia dată la bază este extrasă pe la vîrf prin condensarea vaporilor şi pierdută prin nevalorificarea potenţialului termic al agentului de condensare.

În cazul creşterii sarcinii de vapori, menţinerea purităţii produsului de vîrf necesită creşterea refluxului. Cu aceasta se ajunge la circulaţii interne mari, care încarcă în mod inutil coloana, conducînd, în ultimă instanţă, la consumuri energetice foarte mari şi la micşorarea debitului amestecului supus fracţionării.

Reglarea automată după perturbaţie a coloanelor [6] şi optimizarea procesului de separare [1, 2] reprezintă soluţii care elimină neajunsurile semnalate. În lucrare se prezintă, pe baza exemplului unei coloane de separare a etilenei, două modalităţi de conducere eficientă a procesului de superfracţionare:

— determinarea cantităţii de căldură de la bază şi a refluxului pentru care produsele din vîrf şi bază au purităţile impuse;

— maximizarea beneficiului cu condiţia păstrării purităţii produsului de la vîrf.

Aceste moduri de conducere a proceselor de superfracţionare prezintă importanţă practică pentru acele cazuri în care debitul şi compoziţia alimentării au variaţii apreciabile.

## Modelarea şi simularea procesului de separare a etilenei

În industrie, amestecurile supuse fracţionării în vederea separării etilenei întrunesc condiţiile pentru considerarea acestora drept amestecuri binare. În figura 1 este prezentată o asemenea coloană.

Amestecul de etilenă-etan, sub formă lichidă, este supus unei vaporizări adiabate pe robinetul de reglare *RR*, comandat de regulatorul *LC* al sistemului pentru menţinerea constantă a nivelului la baza coloanei anterioare.

Produsul de vîrf, extras de obicei sub formă de vapori, trebuie să aibă o puritate de cel puţin 0,999 fracţii masă. Produsul de la bază conţine etilenă, a

**Tabelul 1**

CARACTERISTICI ALE PROCESELOR DE SEPARARE A UNOR COMPONENŢI DE ÎNALTĂ PURITATE

| Nr. | Componentul separat | Puritatea, % mol | Numărul de talere reale necesare | Raţii de reflux | Sarcina calorică la baza coloanei, Gcal/h |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Propilena | 99,7 | 90—110 | 15 —20 | 8 —12 |
| 2 | Etilena | 99,9 | 80—100 | 2,3—3 | 3,5—4 |
| 3 | Etilbenzen | 99,6 | 250—320 | 80 —90 | 5 —7 |
| 4 | Ortoxilen | 99,6 | 180—220 | 12 —15 | 5 —7 |

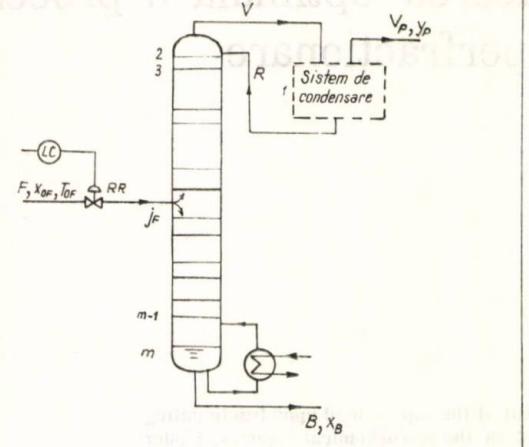


Fig. 1

cărei concentrație variază în practică în domeniul 0,02—0,06 fracții masă.

Lucrînd la temperaturi coborîte, de pînă la — 60°C, pe talerele coloanei de separare a etilenei au loc depuneri de hidrați ai hidrocarburilor respective, ceea ce duce la creșterea căderii de presiune pe coloană și la diminuarea eficacității de contactare a talerelor.

Modelul matematic, expus detaliat în lucrarea [8], este compus din relații de echilibru, bilanțuri de material și caloric.

Entalpiile componenților în fază lichidă și de vapori au fost exprimate în funcție de temperatură prin polinoame de gradul 1, satisfăcătoare pentru domenii relativ mici de variație a temperaturii de-a lungul coloanei:

$$h = A_1 + B_1 T; \tag{1}$$

$$H = A_2 + B_2 T. \tag{2}$$

Volatilitatea relativă $\alpha$ din relația de echilibru a celor două faze:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)} \tag{3}$$

a fost exprimată în funcție de concentrația lichidului printr-un polinom de gradul 2:

$$\alpha = A_3 x^2 + B_3 x + C_3, \tag{4}$$

în care constantele $A_3$, $B_3$ și $C_3$ au fost determinate cu ajutorul graficului din lucrarea [3].

Pentru presiunile de vapori ale celor doi componenți s-au folosit relațiile lui Antoine:

$$P_i = 10^{A_i - \frac{B_i}{T + C_i}} \; (i = 1; 2) \tag{5}$$

Modelul matematic elaborat a stat la baza unui program de calcul din taler în taler, cu ajutorul căruia a fost simulată coloana. Datele de intrare sînt:

— compoziția, temperatura, presiunea și debitul alimentării înaintea destinderii pe robinetul de reglare *RR*;

— compoziția produselor de la vîrf și de la bază;

— presiunea pe coloană;

— refluxul.

La o execuție a programului s-au determinat următoarele:

— temperatura, compoziția și condiția termică a alimentării după destinderea pe robinetul de reglare *RR*;

— sarcinile condensatorului și refierbătorului;

— compoziția, temperatura și fluxurile de lichid și vapori pe fiecare taler;

— numărul de talere teoretice.

Modelul matematic determinist, compus din relații pentru fiecare taler în parte, nu este operativ pentru conducerea procesului de fracționare. Dimpotrivă, modelele matematice de tipul intrare—ieșire, care prin structura lor conțin un număr mic de relații, sînt ușor de manipulat pentru scopuri privind conducerea proceselor în general și a celor de fracționare în special.

Modelele matematice de tipul intrare-ieșire, care se obțin cu ajutorul analizei de regresie, se bazează pe date obținute fie pe cale experimentală, fie prin simulare matematică.

Obținerea datelor experimentale pentru stabilirea modelelor matematice pe cale statistică necesită un efort apreciabil. Pentru coloana de separare a etilenei intervine, în mod particular, o dificultate suplimentară, care cu mijloacele tehnice obișnuite nu poate fi înlăturată. Această problemă a apărut cu prilejul investigării unei coloane industriale pentru care, în anul 1970, s-a pus problema modelării pe cale statistică [4].

Puritatea etilenei obținută la vîrful coloanei este foarte înaltă, peste 99,9%. Regimul de funcționare a coloanei se găsește într-un asemenea punct, încît variații ale perturbațiilor și comenzilor sînt foarte puțin resimțite în modificarea concentrației etilenei la vîrful coloanei. Aceste modificări ale concentrației etilenei sînt fie atît de mici încît nu sînt sesizate la analiza produsului, fie sînt compensate prin variația simultană a doi factori cu acțiuni diferite (o comandă modificată în mod voit și o perturbație necontrolată, care și-a schimbat valoarea în timpul experimentului întreprins).

Din această cauză, obținerea datelor pentru construirea modelului matematic intrare—ieșire se poate face în cazul acestei coloane numai prin simulare pe baza unui model matematic a cărui exactitate a fost atent verificată. Din acest punct de vedere, analiza datelor obținute prin simulare cu programul prezentat cu datele privind funcționarea coloanelor industriale, a indicat o acuratețe bună a modului matematic utilizat.

Pentru coloana de separare a etilenei prezentată în figura 1, vectorii comandă, perturbație și ieșire au componentele:

$$X_i = \begin{bmatrix} R \\ Q_B \end{bmatrix}; \; X_p = \begin{bmatrix} F \\ x_{OF} \\ \pi \\ T_{OF} \end{bmatrix}; \; X_e = \begin{bmatrix} x_D \\ x_B \\ B \\ D \end{bmatrix}. \tag{6}$$

Modelul matematic de tipul intrare—ieșire este:

$$X_e = f(X_i, X_p). \tag{7}$$

Cele 60 de seturi de date obținute prin simulare au fost prelucrate cu ajutorul unui program de regresie

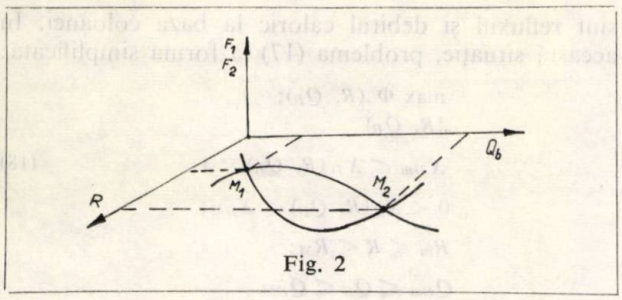



Fig. 2

bazat pe procedeul schimburilor [5]. Forma desfășurată a relației (7) este următoarea:

$$X_D = 0{,}9961 - 0{,}5937243 \cdot 10^{1}(X_{OF} - 0{,}7941) - 0{,}2575368 (T_{OF} + 18{,}0392) - 0{,}1542722 \cdot 10^{1}(\pi - 8{,}0059) + 0{,}3377415 \cdot 10^{-6}(Q_B - 3735392{,}157) - 0{,}1601413(X_B - 0{,}0437) + 0{,}7217971(q - 0{,}7022) + 0{,}1338987 \cdot 10^{-7}(F^2 - 260200980{,}4) - 0{,}6184933 \cdot 10^{-5}(FT_{OF} + 290421{,}56) + 0{,}9685217 \cdot 10^{-1}(\pi^2 - 64{,}1084) - 0{,}1210654 \cdot 10^{-12}(Q_B^2 - 13953154559100) + 0{,}1564406 \cdot 10^{-8}(R^2 - 979563725{,}49) + 0{,}4091646 \cdot 10^{-3}(FX_{OF} - 12775{,}35); \quad (8)$$

(coef. determinație totală, $b = 0{,}997$)

$$X_B = 0{,}0437 - 0{,}5812397 \cdot 10^{-6}(FT_{OF} + 290421{,}56) - 0{,}3606937 \cdot 10^{-13}(Q_B^2 - 13953154559100) + 0{,}2584620 \cdot 10^{-9}(R^2 - 979563725{,}49) + 0{,}3385852 \cdot 10^{-4}(FX_{OF} - 12775{,}35) - 0{,}1866497 \cdot 10^{-5}(F\pi - 128941{,}66) \quad (9)$$

(coef. determinație totală, $b = 0{,}81$);

$$\left.\begin{aligned} D &= F(X_F - X_B)/(X_D - X_B); \\ B &= F - D \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Relațiile (8) și (9) au fost stabilite pe baza calculului de regresie, iar relațiile (10) sînt bazate pe bilanțurile materiale.

**Conducerea procesului de separare pentru obținerea produselor de la vîrf și bază la purități impuse**

Dînd lui $X_D$ și $X_B$ anumite valori, aprioric fixate, fie acestea $X_{Df}$ și $X_{Bf}$, relațiile (8) și (9) pot fi puse sub forma:

$$F_1 = X_{Df} - f_1(F, X_{OF}, T_{OF}, q, \pi, R, Q_B); \quad (11)$$

$$F_2 = X_{Bf} - f_2(F, X_{OF}, T_{OF}, q, \pi, R, Q_B). \quad (12)$$

Pentru valori concrete ale componentelor vectorului perturbație, relațiile (11) și (12) pot fi scrise sub forma:

$$F_1 = F_1(R, Q_B); \quad (13)$$

$$F_2 = F_2(R, Q_B). \quad (14)$$

Intersecția suprafețelor $F_1$ și $F_2$ cu planul $R$, $Q_B$, definește două curbe (fig. 2) ale căror puncte comune reprezintă soluțiile sistemului:

$$\left.\begin{aligned} F_1(R, Q_B) &= 0; \\ F_2(R, Q_B) &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Pentru coloana de separare analizată, fixînd pentru produsele de la vîrf și bază concentrațiile $X_D = X_{Df} = 0{,}999$ și $X_B = X_{Bf} = 0{,}04$ s-au obținut curbele din figura 3. Componentele vectorului perturbație au avut valorile: $X_{OF} = 0{,}7941$; $T_{OF} = -18°C$; $F = 16100$ kg/h; $q = 0{,}7$ și $\pi = 8{,}1$ daN/cm$^2$.

Analiza atentă a curbelor din figura 3 duce la următoarele observații:

1. O coloană de separare a unui amestec binar poate funcționa cu $X_D = \text{const.}$ și $X_B \neq \text{const.}$, fie cu $X_D \neq \text{const.}$ și $X_B = \text{const.}$ Graficul din figura 3 permite determinarea cantitativă a refluxului și căldurii de la bază pentru atingerea regimului dorit.

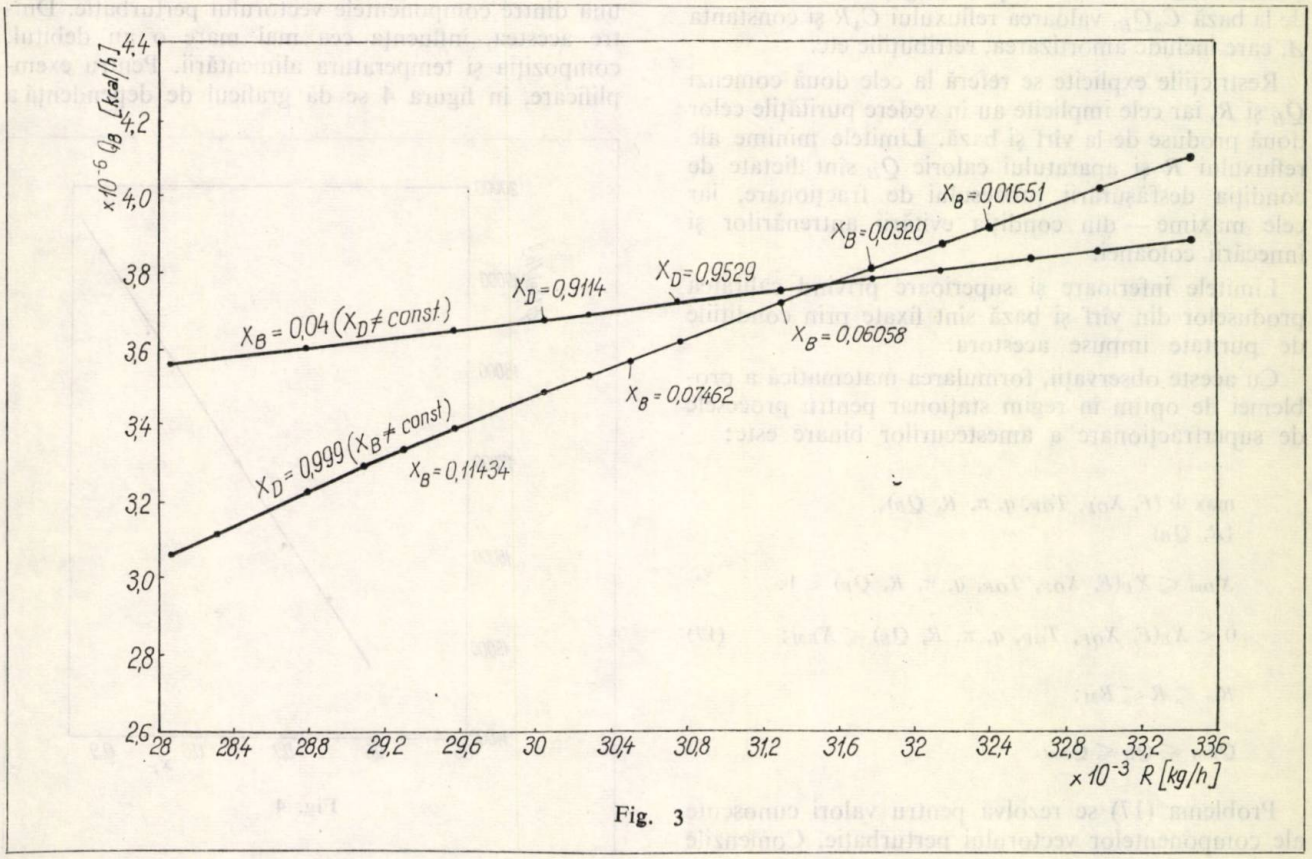



Fig. 3

2. Regimul de funcționare cu $X_D$=const. și $X_B \neq$ $\neq$const. este mult mai elastic decît opusul acestuia. În cazul de față, se poate obține o funcționare cu $X_D$ = = 0,999 și $X_B$ = 0,07462—0,01651 pentru $R$ = = 30500—32400 kg/h și $Q_B$ = 3,57×10⁶—3,92×10⁶ kcal/h. Domeniile de variație a refluxului și căldurii la bază, pentru a se obține o funcționare cu $X_B$ = = const. și $X_D$ variabil, cu valori însă interesante practic, sînt neglijabil de mici.

3. Graficul din figura 3 arată că există un singur punct de funcționare pentru care se obține atît produsul de la vîrf, cît și cel de la bază la purităţile dorite. În cazul concret analizat, rezultă $X_D$ = 0,999 și $X_B$ = 0,04 pentru $R$ = 31540 kg/h și $Q_B$ = 3,76× ×10⁶ kcal/h, în condițiile valorilor componentelor vectorului perturbației indicate.

În condițiile modificării perturbațiilor este posibil să se obțină unul, două sau nici un punct de funcționare în care ambele produse, de la vîrf și de la bază, să aibă compoziţiile dorite. În lucrarea [1] se analizează posibilitatea existenței a două asemenea puncte.

**Optimizarea procesului de separare a etilenei**

În acest scop trebuie precizate funcția de eficiență și restricțiile. Se cunoaște că stabilirea funcției de eficiență este o problemă tehnico-economică. În cazul de față, drept funcție de eficiență este oportun a se considera beneficiul:

$$\Phi = C_1D + C_2B - C_3Q_B - C_4R - C_5F - A, \quad (16)$$

alcătuit din valoarea produselor, $C_1D$ și $C_2B$, din care se scade valoarea materiei prime $C_5F$, valoarea căldurii de la bază $C_3Q_B$, valoarea refluxului $C_4R$ și constanta $A$, care include amortizarea, retribuțiile etc.

Restricțiile explicite se referă la cele două comenzi $Q_B$ și $R$, iar cele implicite au în vedere purităţile celor două produse de la vîrf și bază. Limitele minime ale refluxului $R$ și aparatului caloric $Q_B$ sînt dictate de condiția desfășurării procesului de fracționare, iar cele maxime — din condiția evitării antrenărilor și înnecării coloanei.

Limitele inferioare și superioare privind calitatea produselor din vîrf și bază sînt fixate prin condițiile de puritate impuse acestora.

Cu aceste observații, formularea matematică a problemei de optim în regim staționar pentru procesele de superfracționare a amestecurilor binare este:

$$\begin{aligned}
&\max \Phi\ (F,\ X_{OF},\ T_{OF},\ q,\ \pi,\ R,\ Q_B);\\
&\{R,\ Q_B\}\\
&X_{Dm} \leqslant X_D(F,\ X_{OF},\ T_{OF},\ q,\ \pi,\ R,\ Q_B) < 1;\\
&0 < X_B(F,\ X_{OF},\ T_{OF},\ q,\ \pi,\ R,\ Q_B) \leqslant X_{BM}; \qquad (17)\\
&R_m \leqslant R \leqslant R_M;\\
&Q_{BM} \leqslant Q_B \leqslant Q_{BM}.
\end{aligned}$$

Problema (17) se rezolvă pentru valori cunoscute ale componentelor vectorului perturbație. Comenzile sînt refluxul și debitul caloric la baza coloanei. În această situație, problema (17) ia forma simplificată:

$$\begin{aligned}
&\max \Phi\ (R,\ Q_B);\\
&\{R,\ Q_B\}\\
&X_{Dm} \leqslant X_D(R,\ Q_B) < 1; \qquad (18)\\
&0 < X_B(R,\ Q_B) \leqslant X_{BM};\\
&R_m \leqslant R \leqslant R_M;\\
&Q_{Bm} \leqslant Q_B \leqslant Q_{BM}.
\end{aligned}$$

Atunci cînd valorile pe care le iau componentele vectorului perturbație $X_p$ se modifică, problema de optim (18) trebuie din nou rezolvată.

Pentru soluționarea problemei (18) s-a utilizat un algoritm simplu, care constă din explorarea domeniului admis pentru comenzile $R$ și $Q_B$, calculul valorilor restricțiilor implicite $X_D$ și $X_B$ și verificarea dacă acestea iau valori admise și, în fine, calculul valorii funcției de eficiență însoțită de reținerea valorii maxime.

Pentru un caz concret s-a pornit din punctul:

$$\left.\begin{aligned} R &= 28360 \text{ kg/h}\\ Q_B &= 3{,}13\times10^6 \text{ kcal/h}\end{aligned}\right\} \begin{aligned} &X_D = 0{,}999;\ X_B = 0{,}1494;\\ &\Phi = 15\,156 \text{ lei/h}\end{aligned}$$

și s-a atins soluția optimă:

$$\left.\begin{aligned} R &= 31840 \text{ kg/h}\\ Q_B &= 3{,}82\times10^6 \text{ kcal/h}\end{aligned}\right\} \begin{aligned} &X_D = 0{,}9991;\ X_B = 0{,}0306;\\ &\Phi = 17831 \text{ lei/h}.\end{aligned}$$

Programul de calcul, scris în FORTRAN, ocupă puțină memorie și timp mic de calcul, fapt pentru care poate fi implementat fără dificultăți pe oricare sistem de calcul.

La conducerea efectivă a procesului de separare trebuie activat programul ori de cîte ori se modifică una dintre componentele vectorului perturbație. Dintre acestea, influența cea mai mare o au debitul, compoziția și temperatura alimentării. Pentru exemplificare, în figura 4 se dă graficul de dependență a

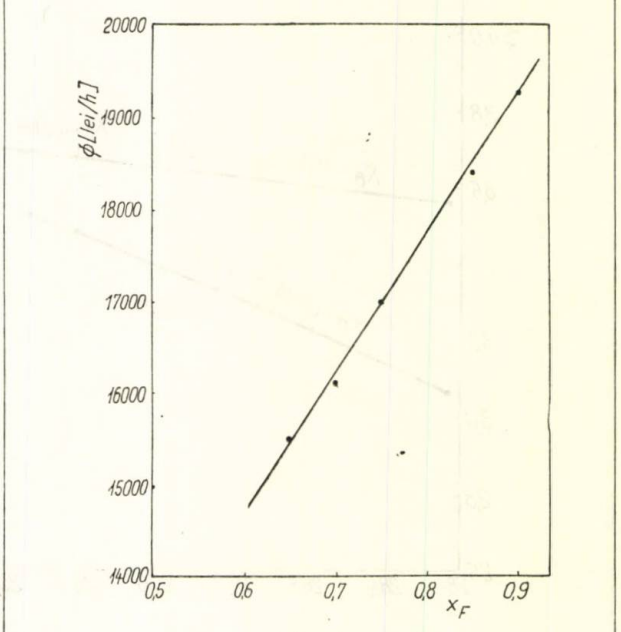



Fig. 4

beneficiului în funcţie de concentraţia etilenei în alimentare.

În figura 5 este prezentată o schemă de implementare pentru conducerea optimală a coloanelor de superfracţionare. Problema de optim analizată tratează numai aspectele privind regimul static. Avînd în vedere inerţia foarte mare a coloanelor de superfracţionare, prezintă importanţă practică şi abordarea problemei de optim în regim dinamic. După cunoştinţele autorilor, această problemă nu este însă efectiv rezolvată. În această situaţie, aplicarea principiului compensării, cunoscut de la reglarea după perturbaţie, poate fi utilizat cu rezultate dintre cele mai bune [6].

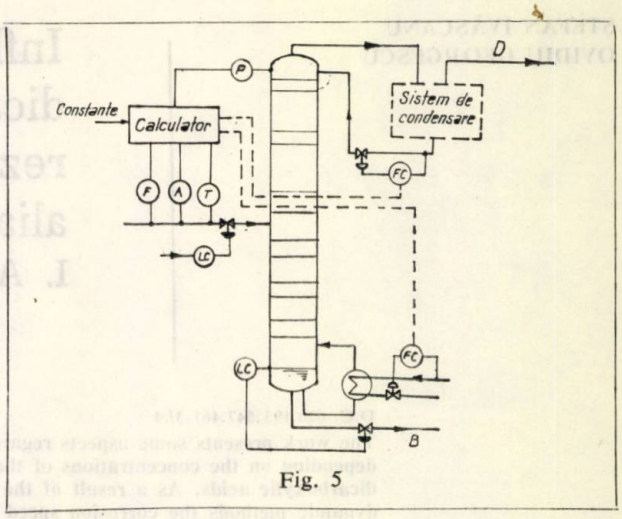


Fig. 5

## Concluzii

S-a efectuat simularea şi apoi optimizarea în regim static a coloanelor de superfracţionare. Calculele efectuate au fost aplicate la coloana de separare a etilenei.

Modul de tratare este astfel condus încît rezultatele obţinute pot fi implementate fără mari dificultăţi. Aplicarea rezultatelor din această lucrare permite fie conducerea proceselor de superfracţionare astfel încît consumul caloric să fie cel strict necesar pentru obţinerea purităţilor impuse produselor separate, fie conducerea optimală bazată pe realizarea unui beneficiu maxim în condiţiile respectării calităţii produselor.

**Bibliografie**


1. ANISIMOV, I., V. KRIVOŞEEV, V., P. şi BODROV. V. I. Algoritm optimizaţii staticeschih rejimov proţesa rectificaţii binarnîh smesei. Teoreticeskie osnovî himiceskoi tehnologhii, nr. 5, 1969.
2. ANISIMOV, I. V. KRIVOŞEEV, V. P. şi KOŞCEEV, N. N. Optimizaţia staticeschih rejimov proţesa rectificaţii po criteriu dohod. Teoreticeskie osnovî himiceskoi tehnologhii, nr. 4, 1969.
3. DAVISON, J. W. şi HAYS. G. E. Process design of Ethylene-ethane fractionator. Chem. Eng. Progress, 54, nr. 12, 1958.
4. FABIAN, C., DUŢĂ C. şi MARINOIU, V. Metode şi programe statistice pentru modelarea proceselor tehnologice. Centrul de calcul economic şi cibernetică economică, Bucureşti, 1970.
5. MARINOIU, V., DUŢĂ, D. şi FABIAN C. Stabilirea pe cale statistică a modelelor proceselor complexe utilizînd procedeul schimburilor. Rev. Chim. 22, nr. 1, 1971.
6. NISENFELD, E., MIYASAKI, K.R. Erfahrungen mit der Steuerung von Destillationskolonnen. Regelungstechnische Praxis und Prozeß-Rechentechnik, 7, 1973.
7. RATHORE, R. N. S., VANOWORMER, K. A. şi POWERS G. J. Synthesis of Distillation Systems with Energy Integration. AIChE J., september, 1974.
8. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V., SORESCU, GH. Metode şi programe pentru calculul proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie. Bucureşti, Ed. tehnică, 1976.
9. TYREUS, D. B., LUYBEN L. W. Controlling Heat Integrated Distillation Columns, CEP, september, 1976.


* * *

# brevet

## PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNUI ÎNLOCUITOR DE COLOFONIU

**BREVET R.S.R. Nr. 64751**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui înlocuitor de colofoniu în vederea utilizării la încleierea în masă a hîrtiei.

Procedeul constă în copolimerizarea unei diene alese dintre diciclopentadienă, 1,3-pentadienă, izopren cu anhidridă maleică în raport molar de 0,8/1,2 — 0,5/08 prin iniţiere radicală cu peroxizi organici, în prezenţă de solvenţi hidrocarbonaţi în proporţie de 10 — 50% raportat la cantitatea totală de monomeri, la temperatura de 100 — 150°C pînă la realizarea unei conversii de minimum 95%. Apoi, se introduce colofoniu în proporţie de 10 — 50% în greutate raportat la cantitatea de copolimer obţinut şi se ridică progresiv temperatura la 180 — 230°C simultan cu distilarea sub vid a solventului.

Procedeul prezintă avantajul obţinerii unui înlocuitor de colofoniu utilizat la încleierea în masă a hîrtiei care are o solubilitate foarte bună atît în soluţii diluate cît şi în soluţii concentrate de alcalii.


Dosar OSIM nr.: 83139 Int. Cl.²: C 09 J 3/14; D 21 H 3/32

Data înregistrării: 12.08.1975

Data publicării: 6.07.1978

**Titular:** Întreprinderea chimică Mărăşeşti.

ȘTEFAN IVĂȘCANU
OVIDIU GEORGESCU

# Influența concentrației acizilor dicarboxilici alifatici asupra rezistenței la coroziune a unor aliaje feroase

## I. Acizi dicarboxilici alifatici saturați

D.C. 620.193:547.461.3/.4

**The work presents some aspects regarding the corrosion behaviour of certain steels depending on the concentrations of the aqueous solutions of the saturated aliphatic dicarboxylic acids. As a result of the tests made by the gravimetric and potentiodynamic methods the corrosion speed of the tested steels increases because of the increased concentration of the acids. The corrosion is stronger in the case of OL37 carbon steel and of the W1.4021 martensitic non-oxidable steel than in the case of the W1.4301, W1.4541 and W1.4571 austenitic non-oxidable steels. Similarly, by the increase of the concentration of the solutions of saturated aliphatic dicarboxylic acid the stationary potentials of the steels become more electronegative, the corrosion and passivity currents have higher values, and the passivity domain is restricted.**

Soluțiile de acizi organici în contact cu conductele și utilajele tehnologice pot provoca prin coroziune pagube materiale importante. Rezistența la coroziune a aliajelor feroase în asemenea medii depinde atît de factori externi, ca natura și mărimea lanțului hidrocarbonat [1], concentrația acizilor, temperatura sau timpul de imersare, cît și de factorii interni legați de compoziția chimică și structura oțelurilor [2—4].

Comportarea la coroziune a fierului și aliajelor sale în soluții de acizi organici este influențată, într-o măsură mai mare sau mai mică, de prezența și cantitatea de apă (fig. 1).

După cum se poate constata, în cazul acidului formic are loc o ușoară scădere a vitezei de coroziune cu scăderea conținutului de apă, atingînd limita minimă de 0,15 mA/cm² la un adaos de 0,2 M $H_2O$. Cantități suplimentare de apă nu influențează viteza de coroziune a fierului. În schimb, la acizii cu un număr mai mare de atomi de carbon în moleculă (acid acetic, acid propionic, acid butiric), influența este mai pronunțată, și anume are loc o creștere a vitezei de coroziune cu creșterea conținutului în apă [2,5].

Efectul cantităților mici de apă asupra coroziunii se poate urmări cu ajutorul curbelor potențial-densitate de curent (fig. 2 și 3) [6, 7]. Analiza curbelor de polarizare a sistemului Fe-acid carboxilic confirmă cele menționate, și anume:

— În cazul acidului formic viteza de dizolvare este influențată într-o măsură mică de prezența apei; reacția anodică este accelerată, în timp ce reacția catodică este încetinită, rezultînd astfel un efect de compensare.

— La acidul butiric se constată o creștere pronunțată a densității de curent anodice și catodice cu creșterea conținutului de apă. Reacția anodică poate fi

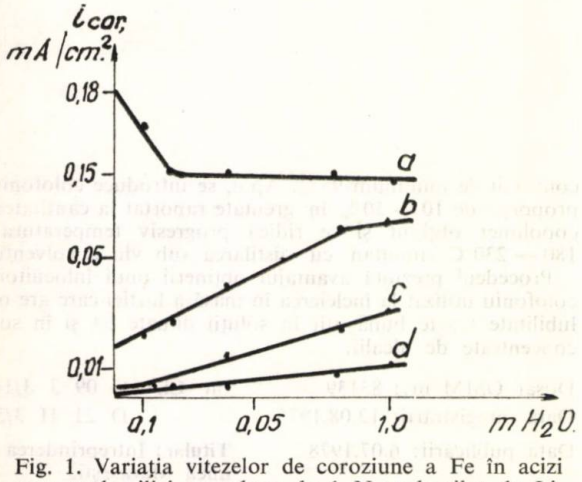



Fig. 1. Variația vitezelor de coroziune a Fe în acizi monocarboxilici cu adaos de 1 N carboxilat de Li, funcție de conținutul în apă, la 25°C:
*a* — acid formic; *b* — acid acetic; *c* — acid propionic; *d* — acid butiric.

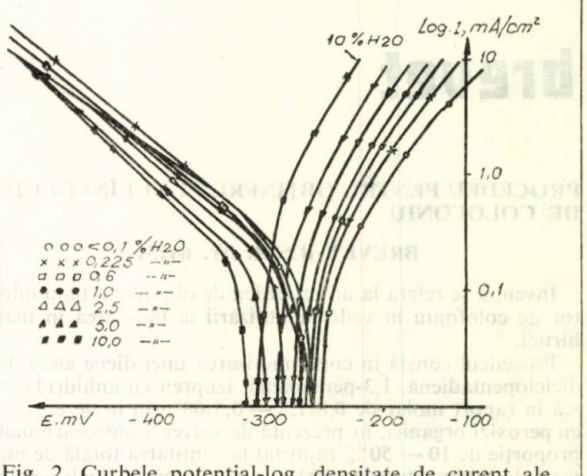



Fig. 2. Curbele potențial-log. densitate de curent ale Fe în acid formic + 0,2 N formiat de Li cu conținut variabil de apă (0,1—10%), la 25°C.

activată de $H_2O$ sau $OH^-$ așa cum au găsit în mediile apoase Bockris [8], Heusler [9] și Lorentz [10].

În procesul de coroziune a fierului în soluțiile de acizi carboxilici care conțin oxigen, se pot forma ioni metalici cu valență superioară.

Acumularea unor astfel de ioni accelerează apreciabil coroziunea, în concordanță cu reacția globală:

$$Me + (Z - 1)\ Me^{Z+} \rightarrow ZMe^{(Z-1)+}$$

unde $Z = 3$ (pentru Fe).

De asemenea, s-ar putea forma și apa conform reacției:

$$1/2\ O_2 + 2HA + 2e^- \rightarrow H_2O + 2A^-$$

Este posibil ca apa formată într-un astfel de mod să joace un rol semnificativ [2, 11].

## Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate în laborator pe epruvete confecționate din oțel carbon obișnuit și oțeluri inoxidabile, a căror compoziție chimică este prezentată în tabelul 1.

Epruvetele, în formă dreptunghiulară sau de disc, au fost pregătite în mod obișnuit: prelucrare mecanică, degresare alcalină și decapare acidă. În vederea decapării s-au utilizat pentru oțel carbon acid clorhidric 5% inhibat, iar pentru oțelurile inoxidabile, amestec fluoronitric.

Testele au fost făcute cu soluții apoase de acid oxalic, acid malonic, acid succinic și acid adipic, urmărindu-se variația rezistenței la coroziune a oțelurilor menționate în diferite condiții de lucru: temperatură (20°C — temperatura de fierbere) și timp de imersare (20, 40 și 60 zile).

Pentru aprecierea cantitativă a coroziunii oțelurilor s-a utilizat metoda gravimetrică, rezultatele exprimîndu-se cu ajutorul indicelui gravimetric ($K_g^-$, g/m²h) sau al indicelui de penetrație ($P$, mm/an), utilizați de regulă la proiectarea utilajelor. Curbele de polarizare anodică și catodică care caracterizează reactivitatea electrochimică a oțelurilor testate au fost trasate prin metoda potențiodinamică folosind un complet potențiostatic Tacussel tip PRT 20 — 2×z.

*p*H-ul soluțiilor a fost măsurat cu un *p*H-metru digital tip WTW 610 (R.F. Germania), cu o rezistență de intrare de $10^{12}\ \Omega$, eroarea de măsurare fiind $\pm$ 0,01 u *p*H.

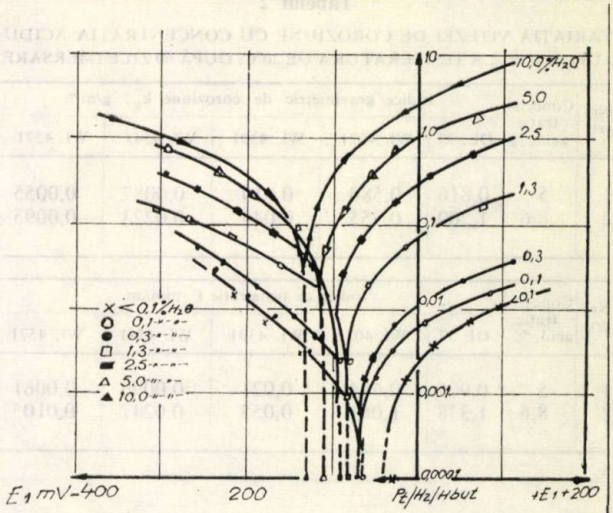



Fig. 3. Curbele potențial-log. densitate de curent ale Fe în acid butiric + 1 N butirat de Li cu conținut variabil de apă (0,1 — 10%), la 40°C.

## Rezultate și discuții

Variația vitezei de coroziune a oțelurilor testate în funcție de concentrația acidului oxalic, la temperatura de 20°C (solubilitatea maximă 8,6 %) și la 60 de zile de expunere se prezintă în tabelul 2.

Vitezele de coroziune ale tuturor tipurilor de oțeluri testate cresc cu mărirea concentrației în acid oxalic, la temperatura de 20°C.

Aceeași constatare se face și în alte condiții de experimentare. De exemplu, în figurile 4 și 5 se redă variația vitezei de coroziune a oțelurilor cercetate în funcție de concentrația acidului oxalic, la temperatura de fierbere, după 60 de zile de imersare.

Pentru oțelul carbon OL 37 indicele gravimetric de coroziune în soluție de 5% acid oxalic este de 2,520 g/m²h și crește pe măsură ce se mărește concentrația, ajungînd la 15,552 g/m²h în soluție de 40%, iar pentru oțelul inoxidabil martensitic W.1.4021,în aceleași condiții, crește de la 1,783 la 4,025 g/m²h.

În cazul oțelurilor inoxidabile austenitice W1.4301, W1.4541 și W1.4571 vitezele de coroziune cresc, de asemenea, prin mărirea concentrației în acid oxalic, însă nu așa de pronunțat ca în cazul oțelului carbon OL 37. Astfel, pentru W1.4301, în soluție de 5%, $K\bar{g}$ = 0,0910 g/m²h, valoare care se mărește pe

**Tabelul 1**

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALIAJELOR FEROASE TESTATE

| Nr. crt. | Denumirea materialului | Compoziția chimică, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Mn | Si | Cr | Ni | Ti | Mo | P | S |
| 1 | OL 37 | 0,14 | 0,38 | 0,03 | — | — | — | — | 0,08 | urme |
| 2 | W 1.4021 | 0,19 | 0,45 | 0,38 | 12,04 | — | — | — | — | — |
| 3 | W 1.4301 (V2 AS) | 0,07 | 1,03 | 0,38 | 19,1 | 9,45 | — | — | — | — |
| 4 | W 1.4541 (V2 AE) | 0,06 | 1,10 | 0,42 | 18,5 | 10,10 | 0,42 | — | — | — |
| 5 | W 1.4571 (V4 AE) | 0,05 | 1,65 | 0,58 | 17,1 | 11,85 | 0,45 | 2,1 | 0,02 | 0,021 |

**Tabelul 2**

VARIAȚIA VITEZEI DE COROZIUNE CU CONCENTRAȚIA ACIDULUI OXALIC LA TEMPERATURA DE 20°C, DUPĂ 60 ZILE IMERSARE.

| Nr. crt. | Concentrație acid, % | Indice gravimetric de coroziune $k_g^-$, g/m²h | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | OL. 37 | Wl. 4021 | Wl. 4301 | Wl. 4541 | Wl. 4571 |
| 1 | 5 | 0,816 | 0,580 | 0,019 | 0,0087 | 0,0055 |
| 2 | 8,6 | 1,200 | 0,955 | 0,049 | 0,0223 | 0,0095 |

| Nr. crt. | Concentrație acid, % | Indice de penetrație P, mm/an | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | OL 37 | Wl. 4021 | Wl. 4301 | Wl. 4541 | Wl. 4571 |
| 1 | 5 | 0,907 | 0,644 | 0,021 | 0,0096 | 0,0061 |
| 2 | 8,6 | 1,338 | 1,061 | 0,055 | 0,0247 | 0,0105 |

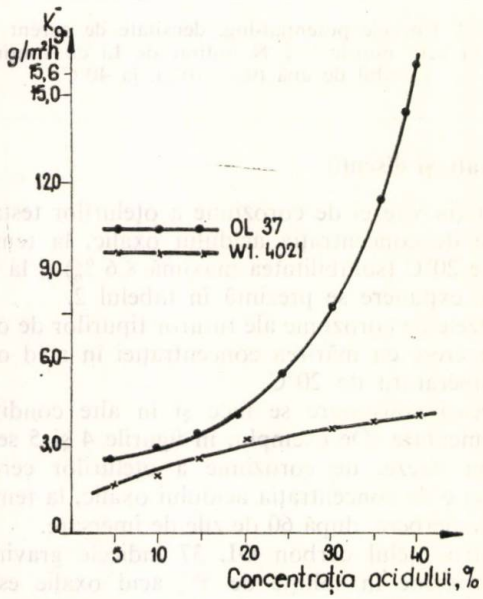



Fig. 4. Variația vitezei de coroziune a oțelurilor OL 37 și Wl. 4021 cu concentrația acidului oxalic la temperatura de fierbere, după 60 zile imersare.

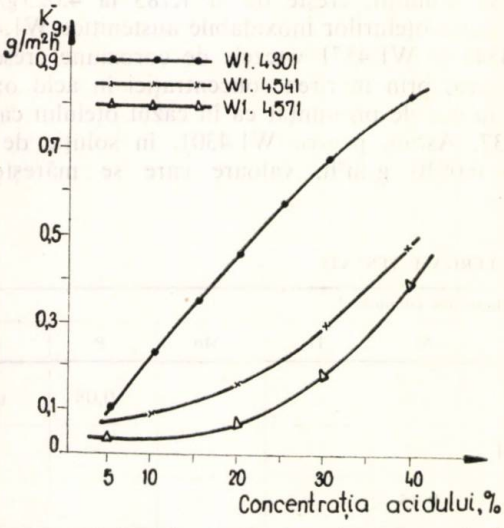



Fig. 5. Variația vitezei de coroziune a oțelurilor Wl. 4301, Wl. 4541 și Wl. 4571 cu concentrația acidului oxalic, la temperatura de fierbere, după 60 zile imersare.

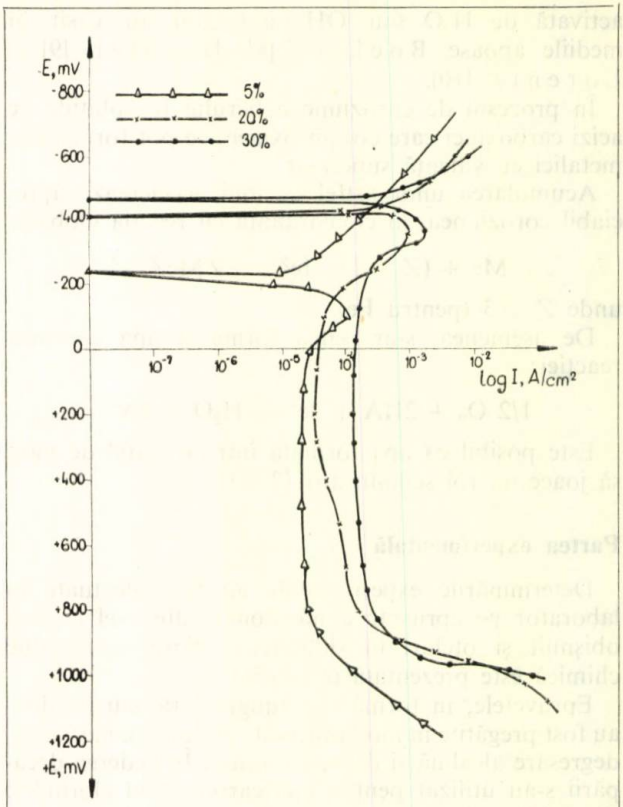



Fig. 6. Curbele de polarizare potențial-log. densitate de curent pentru oțelul Wl. 4301 în soluții de 5, 20 și 30% acid oxalic, la temperatura de 80°C.

măsură ce crește concentrația în acid, ajungînd la 0,676 g/m²h pentru 30% concentrație și la 0,815 g/m²h pentru o concentrație de 40%. Oțelul W1.4541, în soluție de 5% are valoarea $K\bar{g}$ = 0,0668 g/m²h; la 10%, $K\bar{g}$ = 0,0989 g/m²h, mărindu-se la 0,474 g/m²h în soluție de 40% acid oxalic. Oțelul inoxidabil austenitic cu adaos de Mo (W1.4571) are o rezistență la coroziune mai bună decît cele două tipuri de oțeluri testate, fără Mo (W1.4301 și W1.4541).

Din figura 6 se observă o creștere a densității curentului de coroziune și a densității curentului de pasivare cu mărirea concentrației în acid oxalic de la 5 la 30%, suprafața eșantionului devenind mată după polarizare.

În figura 7 se redă variația vitezei de coroziune a oțelurilor testate în funcție de concentrația acidului succinic (5, 10, 15 și 20%), la temperatura de 80°C, după 20 zile de imersare.

Pentru toate tipurile de oțeluri viteza de coroziune crește cu mărirea concentrației în acid succinic.

Oțelul carbon OL 37 prezintă viteze de coroziune de 0,982 g/m²h în soluție de 5%, de 1,725 g/m²h în soluție de 10% și 2,33 g/m²h în soluție de 20% acid succinic, ceea ce înseamnă o creștere a vitezei de coroziune de 58% în soluție de 20%, față de soluția de 5%.

În cazul oțelului inoxidabil martensitic W1.4021 viteza de coroziune crește de la 0,0934 g/m²h în soluție de 5%, la 0,285 g/m²h, în soluție de 10% și la 0,505 g/m²h, în soluție de 20%. Pentru acest oțel, creșterea vitezei de coroziune în soluție de 20% față de soluția de 5% este de 81%, deci, mai mare

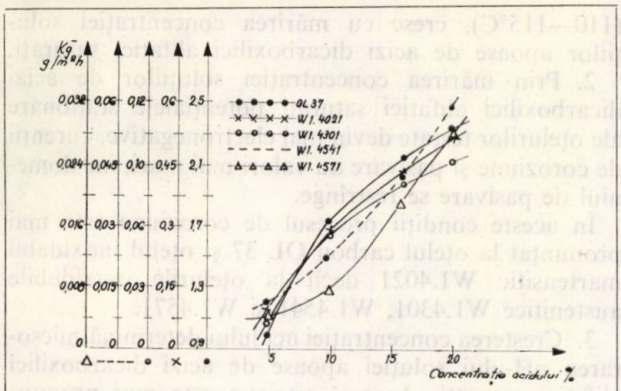



Fig. 7. Variația vitezei de coroziune a oțelurilor OL 37, Wl. 4021, Wl. 4301, Wl. 4541 și Wl. 4571 cu concentrația acidului succinic, la temperatura de 80°C, după 20 zile imersare.

**Tabelul 3**

VARIAȚIA *p*H-LUI CU CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR APOASE PURE DE ACIZI DICARBOXILICI ALIFATICI SATURAȚI

| Nr. crt. | Concentrație acid. % | *p*H-ul soluției apoase pure | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | acid oxalic | acid malonic | acid succinic | acid adipic |
| 1 | 0,03 | 2,03 | 2,37 | 3,10 | — |
| 2 | 0,05 | 1,86 | 2,22 | 2,95 | — |
| 3 | 0,08 | 1,69 | 2,09 | 2,82 | — |
| 4 | 0,10 | 1,60 | 2,03 | 2,75 | 2,90 |
| 5 | 0,30 | 1,18 | — | 2,50 | 2,66 |
| 6 | 0,50 | 0,90 | 1,56 | 2,36 | 2,52 |
| 7 | 0,80 | — | — | — | 2,41 |
| 8 | 1,00 | 0,72 | 1,36 | 2,18 | 2,34 |
| 9 | 1,50 | — | 1,25 | 2,07 | 2,25 |
| 10 | 1,90 | — | — | — | 2,15 |
| 11 | 2,00 | 0,48 | 1,16 | 1,96 | — |
| 12 | 2,50 | — | — | 1,90 | — |
| 13 | 3,00 | 0,35 | — | — | — |
| 14 | 5,00 | 0,20 | 0,94 | — | — |
| 15 | 8,00 | 0,14 | — | — | — |
| 16 | 9,80 | 0,10 | — | — | — |
| 17 | 10,00 | — | 0,72 | — | — |
| 18 | 20,00 | — | 0,49 | — | — |
| 19 | 30,00 | — | 0,18 | — | — |
| 20 | 40,00 | — | 0,04 | — | — |

decît la oțelul carbon, însă valorile absolute sînt mai mici.

La oțelurile inoxidabile austenitice W1.4301, W1.4541 și W1.4571 vitezele de coroziune sînt cu 1—2 ordine de mărime mai mici decît la oțelul carbon OL 37, iar cu mărirea concentrației se observă aceleași creșteri mari.

De asemenea, curbele de variație a vitezei de coroziune a oțelurilor testate cu concentrația soluției apoase de acid adipic prezintă o alură ascendentă (fig. 8).

Creșterea concentrației acidului determină micșorarea valorii *p*H-ului soluției. Astfel, în tabelul 3 se poate urmări variația *p*H-ului cu concentrația soluțiilor apoase de acid oxalic, acid malonic, acid succinic și acid adipic.

Din acest tabel se observă că la aceeași concentrație de acid, *p*H-ul soluțiilor apoase de acizi dicarboxilici alifatici crește în ordinea:

acid adipic > acid succinic > acid malonic > acid oxalic, corespunzătoare creșterii numărului atomilor de carbon din molecula acidului. Pentru aceeași soluție de acid, în toate cazurile cercetate, *p*H-ul scade cu mărirea concentrației acidului, mai pronunțat la acidul oxalic decît la ceilalți termeni ai seriei de acizi dicarboxilici alifatici saturați.

În figurile 9 și 10 se redau variațiile în timp ale *p*H-ului sistemului soluție de 5% acid oxalic—oțeluri testate, respectiv ale sistemului soluție de 5% acid malonic — oțeluri testate.

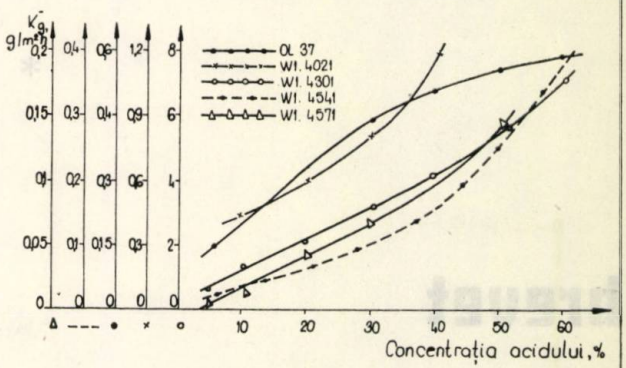



Fig. 8. Variația vitezei de coroziune a oțelurilor OL 37, Wl. 4021, Wl. 4301, Wl. 4541 și Wl. 4571 cu concentrația acidului adipic, la temperatura de fierbere, după 40 zile imersare.

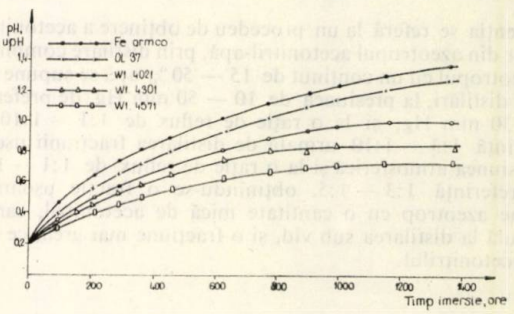



Fig. 9. Variația în timp a *p*H-ului sistemului soluție de 5% acid oxalic-oțeluri testate.

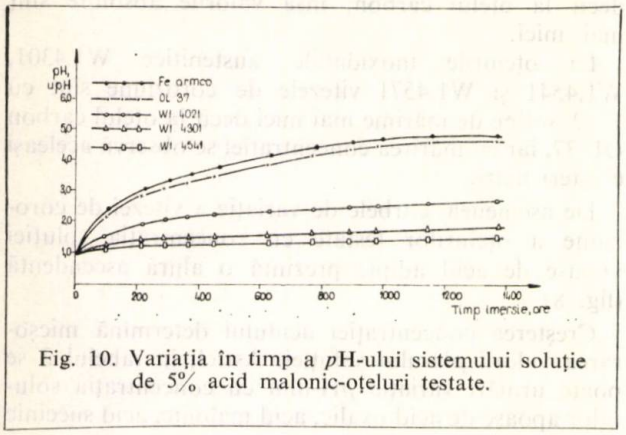



Fig. 10. Variația în timp a *p*H-ului sistemului soluție de 5% acid malonic-oțeluri testate.

În soluție de 5% acid oxalic, respectiv acid malonic, prin imersarea eșantioanelor din oțelurile testate, *p*H-ul se modifică, în sensul creșterii lui în timp. Această variație a *p*H-ului este mai pronunțată la Fe armco, oțelul carbon OL 37 și oțelul inoxidabil martensitic W1.4021, decît la oțelurile inoxidabile austenitice W1.4301 și W1.4571.

## Concluzii

În urma cercetării influenței concentrației acizilor dicarboxilici alifatici saturați asupra comportării la coroziune a oțelurilor testate se pot stabili următoarele concluzii:

1. Vitezele de coroziune ale oțelurilor studiate OL 37, W1.4021, W1.4301, W1.4541 și W1.4571, în domeniul de temperaturi 20°C — temperatura de fierbere (110—115°C), cresc cu mărirea concentrației soluțiilor apoase de acizi dicarboxilici alifatici saturați.

2. Prin mărirea concentrației soluțiilor de acizi dicarboxilici alifatici saturați potențialele staționare ale oțelurilor testate devin mai electronegative, curenții de coroziune și pasivare au valori mai mari, iar domeniul de pasivare se restrînge.

În aceste condiții procesul de coroziune este mai pronunțat la oțelul carbon OL 37 și oțelul inoxidabil martensitic W1.4021 decît la oțelurile inoxidabile austenitice W1.4301, W1.4541 și W1.4571.

3. Creșterea concentrației acidului determină micșorarea *p*H-ului soluției apoase de acizi dicarboxilici alifatici saturați. Această variație este mai pronunțată la acidul oxalic decît la ceilalți termeni ai seriei de acizi dicarboxilici alifatici saturați.

4. Prin imersarea oțelurilor testate în soluții apoase de 5% acid oxalic și acid malonic, în urma interacțiunii metal—soluție *p*H-ul acestor soluții se mărește în timp.

**Bibliografie**

1. IVĂȘCANU, ST. și GEORGESCU, OV., Rev. Chimie, **28**, nr. 8, 1977 p. 761—764.
2. HEITZ, E., Advances in Corrosion Science and Technology, **4**, Edited by M. G. FONTANA and R. W. STAEHLE, 1974, p. 150—160.
3. HEITZ, E. și v. MEYSENBUG, C. M., Werkstoffe und Korrosion **16**, 1965, p. 178—195.
4. IVĂȘCANU, ST. și GEORGESCU, OV. Buletinul Inst. politehnic-Iași, **XXI** (XXV), fasc. 3—4, secția II Chimie, 1975, p. 33—37.
5. HEITZ, E., și CONSTANTINESCU, E., Corrosion Science, **16**, 1976, p. 857—867.
6. HEITZ, E. Werkstoffe und Korrosion **21**, 1970, p. 360—367.
7. HEITZ, E., HUKOVIĆ, M. și MAIER, K. H., Werkstoffe und Korrosion **21**, 1970, p. 457—462.
8. O' M. BOCKRIS, J. și KITA, H. J., Electrochem. Soc. 108, 1961, p. 676—685.
9. HEUSLER, K. E., Z. Elektrochem. **66**, 1962, p. 177—184.
10. LORENZ, W. J., Corrosion Science, **5**, 1965, p. 121—131.
11. TEEPLE, H. O., Corrosion, Houston, **8**, 1952, p. 14—28.

* * *

# brevet

## PROCEDEU DE OBȚINERE A ACETONITRILULUI DIN AZEOTROPUL ACETONITRIL — APA

**BREVET R.S.R. Nr. 64884**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acetonitrilului pur din azeotropul acetonitril-apă, prin distilare combinată.

Azeotropul cu un conținut de 15 — 50% apă se supune unei prime distilări, la presiunea de 10 — 50 mm Hg, de preferință 10 — 30 mm Hg, și la o rație de reflux de 1:1 — 1:10, de preferință 1:3 — 1:10 urmată de distilarea fracțiunii ușoare, la presiunea atmosferică și la o rație de reflux de 1:1 — 1:10, de preferință 1:3 — 1:5, obținîndu-se o fracție ușoară ce conține azeotrop cu o cantitate mică de acetonitril, care se recirculă la distilarea sub vid, și o fracțiune mai grea, ce conține acetonitrilul.

Avantajele acestui procedeu sînt următoarele:

— realizează îndepărtarea apei din azeotropul acetonitril-apă fără agenți deshidratanți, care implică dificultăți tehnologice și afectează puritatea acetonitrilului;

— rezultă o fază apoasă în blazul coloanei de distilare în vid, care nu conține nici un fel de substanțe anorganice, necreind astfel dificultăți la incinerare;

— se obține un randament de recuperare a acetonitrilului din azeotropul cu apă mai mare decît în procedeele cunoscute de separare a acetonitrilului.

Dosar OSIM nr.; 69540
Data înregistrării: 26.01.1972
Data publicării: 30.08.1078
Int. Cl.[2]: C 07 C 121/18
**Titular:** Combinatul petrochimic, Pitești

MIHAI V. POPA

# Efectul tensiunii mecanice în coroziunea fisurantă sub tensiune

D.C. 620.196.2

**The influence of the mechanic tension applied on high strength low carbon steels under stress corrosion cracking in HCl medium was studied. The influence of the tension on the initiation, propagation and fissuration time and on the crack initiation and propagation rate.**

Ţinînd cont că fenomenul de coroziune fisurantă sub tensiune este un caz de dependenţă între reacţiile chimice şi forţele mecanice, al cărei efect constă în fracturarea structurală a metalelor, rezultă importanţa tensiunii mecanice aplicate metalului supus unui astfel de fenomen de coroziune.

Fractura metalică se produce cînd energia elastică, depozitată într-o reţea metalică tensionată, este suficientă pentru a forma două suprafeţe noi, constituind o fisură. Această energie elastică poate deriva din:

— o tensiune mecanică aplicată metalului din exterior, exemplu: tensiunea mecanică statică de alungire sau de deformare;

— o tensiune mecanică reziduală internă, datorită diverselor tratamente termice sau prelucrării mecanice (strunjire, nituire, asamblare, ştanţare, forfecare, frezare, rectificare etc.), tensiune mecanică a cărei mărime şi direcţie sînt dificil de calculat şi de detectat;

— o tensiune mecanică introdusă ca rezultat al acţiunii chimice [1—3]; Exemplu: produsele de coroziune insolubile sau difuziunea hidrogenului în cavităţile interne ale metalului, care creează tensiuni interne ridicate. Această tensiune mecanică are un rol important în propagarea fisurilor.

Trebuie menţionat faptul că fisurarea metalelor în urma coroziunii fisurante sub tensiune nu a fost niciodată observată ca rezultat al eforturilor de compresiune [4].

Efectul tensiunii mecanice, în acest fenomen, este de accelerare a penetraţiei mediului corosiv în structura metalică, constatîndu-se că o tensiune mecanică de alungire, aplicată metalului, produce fisuri mai numeroase şi mai adînci decît tensiunile mecanice de deformre [5, 6]. În consecinţă, susceptibilitatea la coroziune fisurantă sub tensiune va depinde esenţial de tensiunile mecanice aplicate sau prezente în metale sau aliaje. Această lucrare se ocupă de influenţa tensiunii mecanice aplicate unui oţel carbon slab aliat supus coroziunii fisurante sub tensiune în mediul de acid clorhidric.

## Partea experimentală

S-a studiat influenţa tensiunii mecanice asupra susceptibilităţii la coroziune fisurantă sub tensiune, în mediu de HCl 18% şi $t = 75°C$, a oţelului carbon slab aliat C-75. Compoziţia chimică, structura şi rezistenţa la rupere a oţelului C-75 sînt redate în tabelul 1.

Această lucrare a avut la bază metoda electrochimică de studiu al coroziunii fisurante sub tensiune, prezentată într-o lucrare anterioară [7]. Metoda constă în înregistrarea variaţiei în timp a potenţialului şi a curentului de dizolvare care însoţeşte procesul de coroziune fisurantă sub tensiune, cînd electrodul de oţel C-75 (tensionat la diferite valori), folosit ca microanod, a fost menţinut la un potenţial de 0 mV faţă de un macroelectrod netensionat (confecţionat tot din oţel C-75) cu ajutorul montajului potenţiostatic prezentat în figura 1. Ca un rezultat, potenţialul primului electrod (microanodul) a fost obligat să urmeze variaţia naturală a potenţialului celui de-al doilea electrod (macroelectrodul), care a fost măsurat şi înregistrat faţă de electrodul saturat de calomel.

Metoda electrochimică pe care se bazează studiul a avut ca punct de plecare metoda elaborată de S u z u k i [8], prin care variaţia curentului de dizolvare, al microelectrodului tensionat mecanic, care însoţeşte propagarea fisurii, este înregistrată ca un maxim pe curba curent — timp, în momentul fracturării electrodului. Din curba curent — timp, iniţierea fisurii apare cînd valoarea curentului de dizolvare

**Tabelul 1**

COMPOZIŢIA CHIMICĂ, STRUCTURA ŞI REZISTENŢA LA RUPERE A OŢELULUI C—75

| Compoziţie chimică, % | | | | | | | | | | Structură | Rezistenţă la rupere, kgf/mm² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Mo | V | Ti | | |
| 0,37 | 1,48 | 0,29 | 0,014 | 0,016 | 0,14 | — | 0,07 | urme | — | troostită | 75,00 |

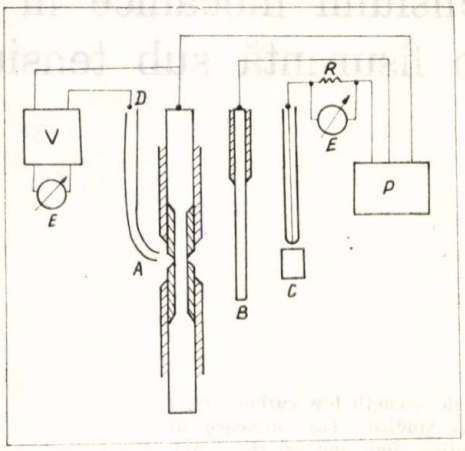



Fig. 1. Montajul electric folosit în metoda electrochimică.

*A* — microelectrod tensionat; *B* — macroelectrod netensionat; *C* — contraelectrod (Pt); *D* — electrod saturat de calomel (ESC); *R* — rezistență; *E* — înregistrator; *V* — voltmetru electronic; *P* — potențiostat.

începe să crească, iar cînd această creștere este continuă, aceasta indică propagarea fisurii. Cele două valori de timp, inițiere și propagare a fisurilor, obținute din curba curent — timp, au corespondentul în potențial, din curba potențial — timp, ca potențial critic de inițiere și, respectiv, potențial critic de propagare a fisurilor.

## Rezultate experimentale

Curba variației potențial—timp și log. curent—timp, obținută în studiile efectuate pe oțelul C-75 tensionat la valorile de tensiune mecanică: 22,50, 25,05, 39,08, 45,00 [7] și 52,65 kgf/mm² cu ajutorul unui aparat tip Unisteel-Distington, în mediu de HCl 18%, la 75°C, este redată în figurile 2—6.

Din aceste curbe s-au obținut valorile timpului de inițiere ($t_i$), de propagare ($t_p$), de fracturare ($t_f$), precum și ale potențialelor critice de inițiere ($E_{cr,i}$) și de propagare ($E_{cr,p}$) a fisurilor. Aceste valori sînt redate în funcție de tensiunea mecanică aplicată, în tabelul 2.

**Tabelul 2**

VALORILE $t_i$, $t_p$, $t_f$, $E_{cr,i}$ ȘI $E_{cr,p}$, OBȚINUTE PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ PENTRU OȚELUL C-75 TENSIONAT LA DIVERSE VALORI DE TENSIUNE MECANICĂ ÎN MEDIU DE HCl 18% ȘI LA TEMPERATURA DE 75°C

| σ, kgf/mm² | $t_f$, h | $t_i$, h | $t_p$, h | $E_{cr,i}$, V | $E_{cr,p}$, V |
|---|---|---|---|---|---|
| 22,50 | 6,15 | 3,90 | 2,25 | −0,436 | −0,439 |
| 25,05 | 5,60 | 3,55 | 2,05 | −0,437 | −0,439 |
| 39,08 | 3,25 | 2,60 | 0,65 | −0,439 | −0,441 |
| 45,00 | 2,72 | 2,37 | 0,35 | −0,440 | −0,442 |
| 52,65 | 2,50 | 2,25 | 0,25 | −0,442 | −0,445 |

Din datele obținute în tabelul 2 reiese că atît timpul de fracturare, cît și cel de inițiere și propagare a fisurilor scad odată cu creșterea tensiunii mecanice

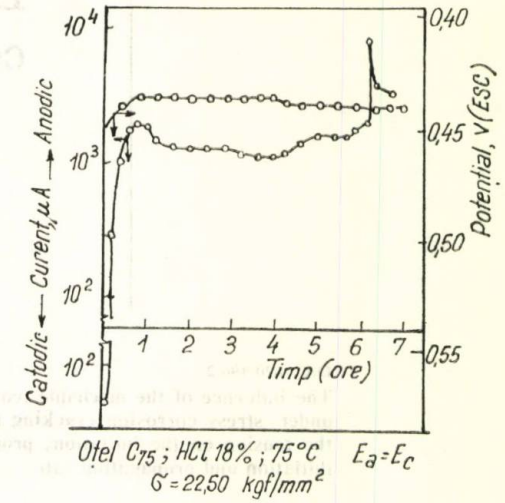



Fig. 2. Variația log curent—timp și potențial—timp pe oțel C-75, la σ = 22,50 kgf/mm², în HCl 18% și $t$ = 75°C.

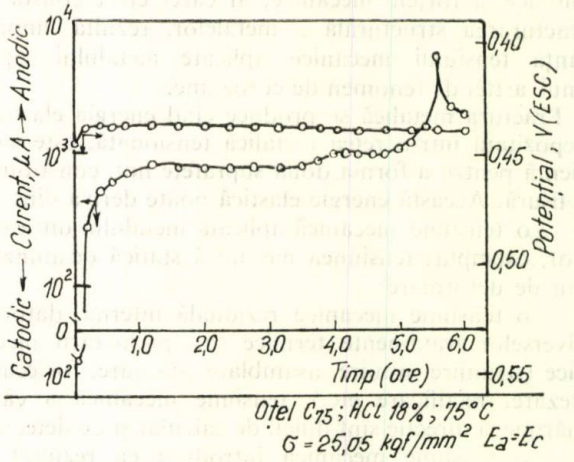



Fig. 3. Variația log curent — timp și potențial — timp pe oțel C-75, la σ = 25,05 kgf/mm², în HCl 18% și $t$ = 75°C.

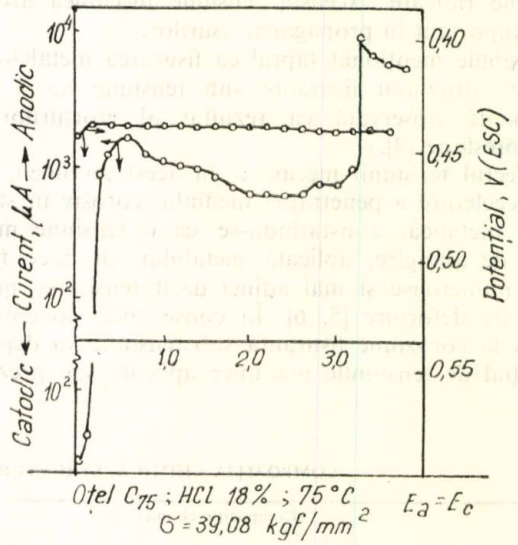



Fig. 4. Variația log curent — timp și potențial — timp pe oțel C-75, la σ = 39,08 kgf/mm², în HCl 18% și $t$ = 75°C.

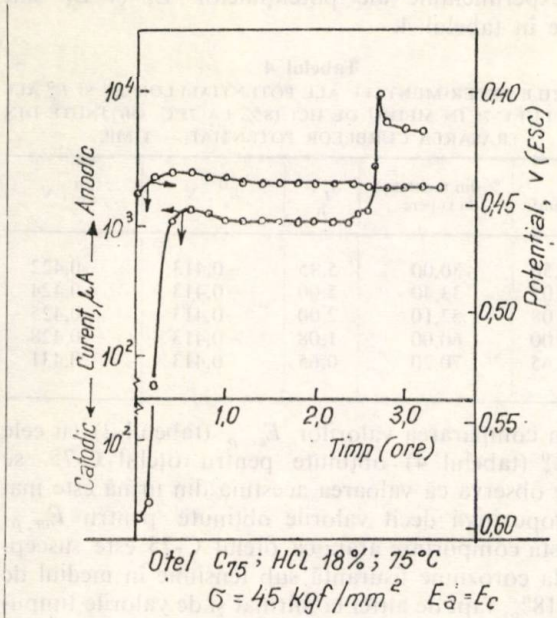



Fig. 5. Variația log curent — timp și potențial — timp pe oțel C-75, la $\sigma = 45{,}00$ kgf/mm², în HCl 18% și $t = 75°C$.

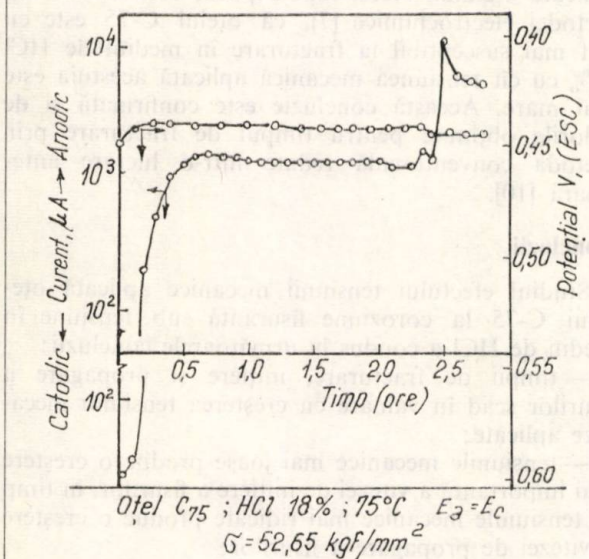



Fig. 6. Variația log curent — timp și potențial — timp pe oțel C-75. la $\sigma = 52{,}65$ kgf/mm², în HCl 18% și $t = 75°C$.

aplicate probelor. Această variație este prezentată mai sugestiv în figura 7.

Pentru a exprima mai clar rolul tensiunii mecanice asupra susceptibilității la coroziune fisurantă sub tensiune a oțelului C-75 în mediu de HCl 18%, la 75°C, se va prezenta în continuare rolul tensiunii asupra vitezelor de inițiere ($V_i$), de propagare ($V_p$) și de fracturare ($V_f$), obținute din studiile menționate. Astfel, ținînd cont că:

$$t_f = t_i + t_p \tag{1}$$

atunci:

$$V_f = l_o/t_f \tag{2}$$

și respectiv:

$$V_i = l_o/t_i;\ V_p = l_o/t_p \tag{2'}$$

unde: $l_0$ este diametrul probei metalice. În cazul de față $l_0 = 3$mm. Pe baza relației (1), relația (2) se mai poate scrie:

$$V_f = (V_i + V_p)\,\frac{t_i\,t_p}{t^2} \tag{3}$$

Din relațiile (2) și (3) și din rezultatele obținute din tabelul 2 pentru timpul de inițiere, propagare sau fracturare, s-au calculat valorile $V_f$, $V_i$ și $V_p$ (tabelul 3).

**Tabelul 3**

VALORILE $V_f$, $V_i$ ȘI $V_p$ CALCULATE PENTRU OȚELUL C-75 LA DIVERSE TENSIUNI MECANICE APLICATE, ÎN MEDIU DE HCl 18% ȘI $t = 75°C$.

| σ, kgf/mm² | $V_f$, mm/min | $V_i$, mm/min | $V_p$, mm/min |
|---|---|---|---|
| 22,50 | $8{,}13\times10^{-3}$ | $12{,}82\times10^{-3}$ | $22{,}22\times10^{-3}$ |
| 25,05 | $8{,}92\times10^{-3}$ | $14{,}08\times10^{-3}$ | $24{,}39\times10^{-3}$ |
| 39,08 | $15{,}39\times10^{-3}$ | $19{,}23\times10^{-3}$ | $51{,}28\times10^{-3}$ |
| 45,00 | $18{,}38\times10^{-3}$ | $21{,}09\times10^{-3}$ | $142{,}85\times10^{-3}$ |
| 52,65 | $20{,}00\times10^{-3}$ | $22{,}22\times10^{-3}$ | $200{,}00\times10^{-3}$ |

Din tabelul 3 se observă că atît $V_f$, cît și $V_i$ și $V_p$ cresc odată cu mărirea tensiunii mecanice aplicate probelor de oțel. Evident, $V_f < V_i < V_p$. De asemenea, se observă că tensiunile mecanice mai ridicate produc o creștere mai mare a vitezei de propagare, în timp ce tensiunile mecanice mai joase produc

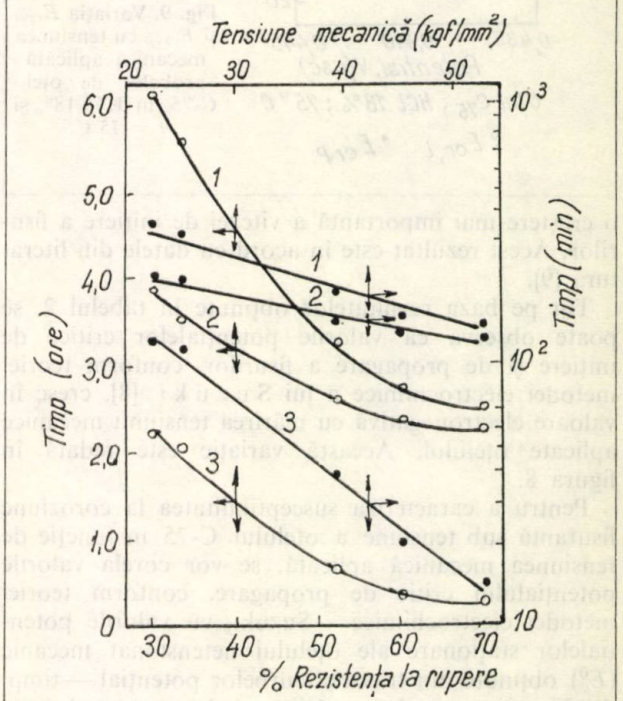



Fig. 7. Variația $t_f$, $t_i$ și $t_p$ cu tensiunea mecanică aplicată probelor de oțel C-75, în HCl 18% și $t = 75°C$: *1* — Timp de fracturare; *2* — timp inițiere — timp propagare.

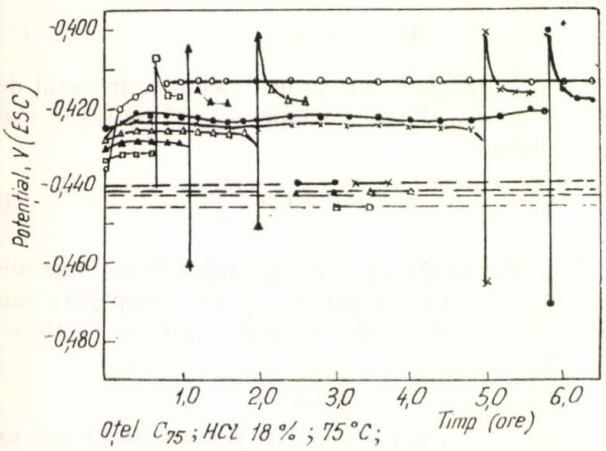



Fig. 8. Variația $E_s^0$ și $E_s^\sigma$ pe oțel C-75, în HCl 18%, la 75°C, la diverse valori de tensiune mecanică. (Liniile punctate reprezintă valorile $E_{cr,p}$):
o — σ = 0 kgf/mm²; ● — σ = 22,50 kgf/mm²; x — σ = 25,05 kgf/mm²; Δ — σ = 39,08 kgf/mm²; ▲ — σ = 45 kgf/mm²; □ — σ = 52.65 kgf/mm².

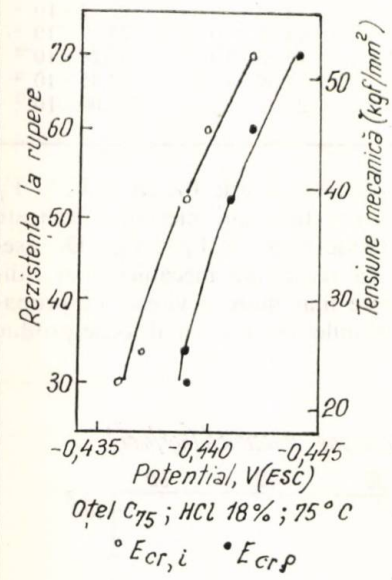



Fig. 9. Variația $E_{cr,i}$ și $E_{cr,p}$ cu tensiunea mecanică aplicată probelor de oțel C-75, în HCl 18% și $t$ = 75°C.

o creștere mai importantă a vitezei de inițiere a fisurilor. Acest rezultat este în acord cu datele din literatură [9].

Tot pe baza rezultatelor obținute în tabelul 2, se poate observa că valorile potențialelor critice de inițiere și de propagare a fisurilor, conform teoriei metodei electrochimice a lui Suzuki [8], cresc în valoare electronegativă cu mărirea tensiunii mecanice aplicate oțelului. Această variație este redată în figura 8.

Pentru a caracteriza susceptibilitatea la coroziune fisurantă sub tensiune a oțelului C-75 în funcție de tensiunea mecanică aplicată, se vor corela valorile potențialului critic de propagare, conform teoriei metodei electrochimice — Suzuki, cu valorile potențialelor staționare ale oțelului netensionat mecanic ($E_s^0$) obținute din trasarea curbelor potențial — timp. Astfel, prin metoda trasării curbelor potențial-timp, s-a obținut variația în timp atît a potențialelor probei tensionate ($E_s^\sigma$), cît și a celor netensionate ($E_s^0$), în mediu de HCl 18%, la 75°C, conform figurii 9. Valorile experimentale ale potențialelor $E_s^0$ și $E_s^\sigma$ sînt redate în tabelul 4.

**Tabelul 4**

VALORILE EXPERIMENTALE ALE POTENȚIALELOR $E_s^0$ ȘI $E_s^\sigma$ ALE OȚELULUI C-75 ÎN MEDIU DE HCl 18%, LA 75°C, OBȚINUTE DIN TRASAREA CURBELOR POTENȚIAL — TIMP.

| σ, kgf/mm² | % din rezistență la rupere | $t_f$, h | $E_s^0$, V | $E_s^\sigma$, V |
|---|---|---|---|---|
| 22,50 | 30,00 | 5,85 | −0,413 | −0,422 |
| 25,05 | 33,40 | 5,00 | −0,413 | −0,424 |
| 39,08 | 52,10 | 2,00 | −0,413 | −0,425 |
| 45,00 | 60,00 | 1,08 | −0,413 | −0,428 |
| 52,65 | 70,20 | 0,65 | −0,413 | −0,431 |

Din compararea valorilor $E_{cr,p}$ (tabelul 2) cu cele ale $E_s^0$ (tabelul 4) obținute pentru oțelul C-75, se poate observa că valoarea acestuia din urmă este mai electropozitivă decît valorile obținute pentru $E_{cr,p}$. Această comportare arată că oțelul C-75 este susceptibil la coroziune fisurantă sub tensiune în mediul de HCl 18%, fapt de altfel confirmat și de valorile timpului de fracturare obținute în determinările noastre. De asemenea se observă că diferența $|E_{cr,p}| - |E_s^0|$ crește odată cu mărirea tensiunii mecanice aplicate oțelului. Acest fapt explică, conform teoriei metodei electrochimice [7], că oțelul C-75 este cu atît mai susceptibil la fracturare în mediul de HCl 18% cu cît tensiunea mecanică aplicată acestuia este mai mare. Această concluzie este confirmată și de valorile obținute pentru timpul de fracturare prin metoda convențională redate într-o lucrare anterioară [10].

## Concluzii

Studiul efectului tensiunii mecanice aplicată oțelului C-75 la coroziune fisurantă sub tensiune în mediu de HCl a condus la următoarele concluzii:

— timpii de fracturare, inițiere și propagare a fisurilor scad în valoare cu creșterea tensiunii mecanice aplicate;

— tensiunile mecanice mai joase produc o creștere mai importantă a vitezei de inițiere a fisurilor, în timp ce tensiunile mecanice mai ridicate produc o creștere a vitezei de propagare a fisurilor;

— potențialele critice de inițiere și propagare a fisurilor cresc în valoare electronegativă cu mărirea tensiunii mecanice aplicate;

— diferența $|E_{cr.p}| - |E_s^0|$ crește odată cu mărirea tensiunii mecanice aplicate, indicînd deci o mărire a susceptibilității oțelului la coroziune fisurantă sub tensiune odată cu creșterea tensiunii mecanice aplicate.

**Bibliografie**

1. NIELSEN, N. A. Corrosion **27**, nr. 5, 1971, p. 173.
2. POUILLARD, M. Corrosion et Anticorrosion **11**, nr, 7—8, 1963, p. 264.
3. VAUGHAN, D. A., PHALEN, D. I., PETERSON, C. L. și BOYD, W. K., Corrosion **19**, nr, 9, 1963, p. 315t.
4. BATES, J. F. și LOGINOW, A. W., Corrosion **20**, nr. 6, 1964, p. 189t.
5. BASTIEN, P. G., "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture", ed, T. N. Rhodin, Interscience, New York, 1959, p. 311.
6. CORIOU, H., GRALL, L., OLIVIER, P. și WILLERMOZ, P., "Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", NACE, Houston, 1969, p. 352.
7. POPA, M. V., Rev. Chim, **29**, nr.6, 1978, p. 229.
8. SUZUKI, T., YAMABE M. și KITAMURA Y., Corrosion **29**, nr. 2, 1973, p. 70.
9. WEST, J. M., "Electrodeposition and Corrosion Processes", D. Van Nostrand Co. Ltd., London, 1965, p. 151.
10. POPA, M. V., Rev. Chim. **27**, nr. 7, 1976, p. 603.

* * *

CONSTANTIN UGLEA
CORNEL CINCU

# Analiza oligomerilor izobutiraldehidei prin cromatografie pe gel permeabil

D.C. 543.544 : 547.281

**The work presents the possibilities of applying the chromatotest on the permeable gel (GGP) at the analysis of the products resulted from the condensation reaction of the isobutyraldehide. The recirculation technique applied by the authors improves and clarifies the results obtained after one single separation.**

Cromatografia pe gel permeabil (CGP) a fost aplicată frecvent pentru caracterizarea amestecurilor care cuprind specii moleculare a căror greutate moleculară se situează între limitele $10^2$ şi $10^4$.

Chimia izobutiraldehidei (IBA) reprezintă domeniul de studiu al multor specialişti [1—4]. Obţinerea nedorită, în sintezele oxo, a compuşilor organici izocreează şi în prezent multe probleme tehnologilor, ştiut fiind că aceste produse prezintă proprietăţi inferioare compuşilor organici normali şi implicit nu-şi găsesc domenii de utilizare corespunzătoare cantităţilor în care sînt produse fortuit. În consecinţă chimizarea ulterioară a produselor organice izo rezultate în sintezele oxo constituie un obiectiv obligatoriu al cercetării aplicate. Valorificarea IBA urmăreşte transformarea acesteia în compuşi cu structură complexă utilizaţi în mare măsură ca auxiliari în industria materialelor plastice.

Scopul acestei lucrări este de a remarca utilizarea CGP pentru caracterizarea produselor de reacţie obţinute prin condensarea IBA în mediu bazic. În funcţie de condiţiile experimentale folosite, prin reacţia de condensare a IBA se pot forma esteri, aldoli, esteri glicolici şi 1,3-dioxanoli [5].

Dintre produsele obţinute prin condensarea în mediu bazic a IBA se remarcă, datorită utilizării ca plastifianţi pentru policlorura de vinil şi polipropilenă, trimerul ciclic 2,6-diizopropil-5,5-dimetil-1,3-dioxan-4-ol şi cel liniar monoizobutiratul de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol.

## Partea experimentală

*Substanţe-standard* 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, monoizobutiratul de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol şi diizobutiratul de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol de puritate tehnică, Eastman Kodak Company:

— 2,6-diizopropil-5,5-dimetil-1,3-dioxan-1-ol a fost preparat în laborator conform metodei date de Villani şi Nord [2];

— izobutiratul de izobutil, produs de puritate tehnică, BASF;

— acidul izobutiric, produs chimic pur, Merk;

— aldehidă izobutirică, produs industrial obţinut la Combinatul chimic Rm. Vîlcea, utilizată imediat după azeotropare.

Caracteristicile substantelor standard — sînt prezentate în tabelul 1.

*Probele analizate* au fost formate din produsele de reacţie obţinute în laborator conform procedeelor [6, 7].

*Gelcromatogramele* s-au realizat cu ajutorul unui aparat produs de firma Waters (SUA) model ALC/CGP-502 prevăzut cu refractometru diferenţial. Pentru separare s-a folosit o serie de 4 coloane cu permeabilităţile (enumerate în ordinea aşezării) de $5 \cdot 10^6$Å, $1 \cdot 10^5$Å, $1{,}5 \cdot 10^4$A şi $2—5 \cdot 10^3$. Experimentele s-au desfăşurat la 25°C, folosindu-se ca solvent toluenul de puritate p.a., viteza de curgere de 1 ml/min şi un timp de injecţie al probelor de 30 s. Ţinînd seama de rezultatele preliminare slabe gel-cromatograful a fost

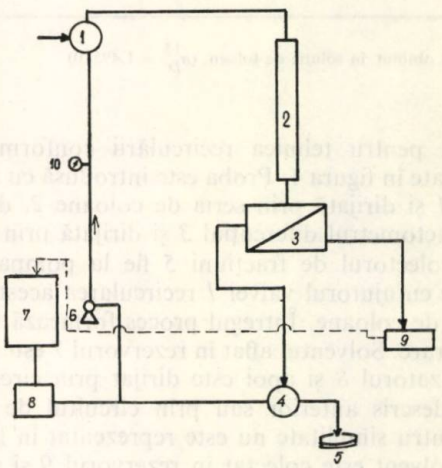
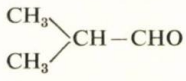
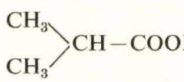
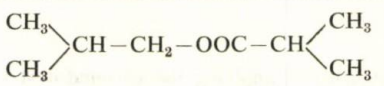
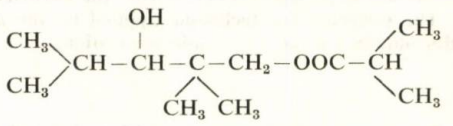
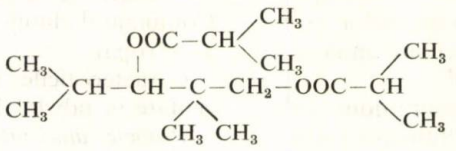
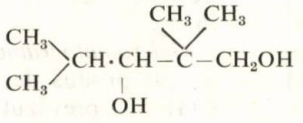
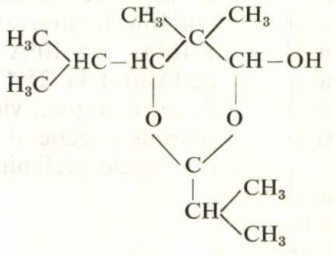



Fig. 1. Schema generală a gelcromatografului folosit pentru separări prin procedeul recirculării:
*1* — valvă pentru introducerea probei; *2* — baterie de coloane; *3* — refractometru diferenţial; *4* — valvă cu 3 căi pentru dirijarea recirculării; *5* — colector de fracţiuni; *6* — micropompă dozatoare; *7* — rezervor de solvent; *8* — degazator; *9* — vas pentru recuperarea solventului din circuitul de referinţă; *10* — manometru.

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE SUBSTANȚELOR-STANDARD

| Nr. crt. | Denumire compus | Formula chimică | Indice de refracție | $V_{EL}$/5ml |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Aldehidă izobutirică (greutate moleculară = 72). |  | $n_D^{19} = 1{,}3732$ | 46,5 |
| 2 | Acid izobutiric (greutate moleculară = 88) |  | $n_D^{20} = 1{,}3940$ | 46,0 |
| 3 | Izobutirat de izobutil (greutate moleculară = 144). |  | $n_D^{20} = 1{,}3999$ | 43,0 |
| 4 | Monoizobutirat de 2,2,4-trimetil--hidroxipentil (greutate moleculară = 216) |  | $n_D^{25} = 1{,}4390$ | 42,15 |
| 5 | Diizobutirat de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol (greutate moleculară = = 286) |  | $n_D^{25} = 1{,}4320$ | 41,50 |
| 6 | 2,2,4-trimetil-1, 3-pentandiol (greutate moleculară = 146). |  | $n_D^{25} = 1{,}5056$* | 45,8 |
| 7 | 2,6-diizopropil-5,5-dimetil-1,3-dioxan-4-ol(greutate moleculară = = 217). |  | $n_D^{15} = 1{,}4463$ | 43,1 |

* Rezultat obținut în soluție de toluen ($n_D^{15} = 1{,}49510$)

adaptat pentru tehnica recirculării conform schiței prezentate în figura 1. Proba este introdusă cu ajutorul valvei *1* și dirijată prin seria de coloane *2*, detectată cu refractometrul diferențial *3* și dirijată prin valva *4* fie la colectorul de fracțiuni *5* fie la pompa *6* care permite cu ajutorul valvei *1* recircularea acesteia prin bateria de coloane. Întregul proces formează un ciclu de separare. Solventul aflat în rezervorul *7* este degazat în degazatorul *8* și apoi este dirijat prin circuitul de probe descris anterior sau prin circuitul de solvent care pentru simplitate nu este reprezentat în figura 1. Acest solvent este colectat în rezervorul *9* și returnat în vasul *7*. Presiunea în sistem este măsurată cu manometrul *10*.

Deoarece indicii de refracție ai componenților sînt mai mici decît indicele de refracție al solventului (cu excepția pentandiolului) pentru claritate diagramele au fost prezentate în poziție normală.

*Rezultate și discuții*

Pe baza datelor prezentate în tabelul 1 s-a construit curba de calibrare prezentată în figura 2 din care rezultă că substanțele care prezintă în structură grupe hidroxilice libere sau au structură ciclică se comportă la separarea prin CGP în mod deosebit față de compușii cu structură liniară [8].

Au fost analizate mai multe probe ale căror caracteristici sînt prezentate în tabelul 2.

În figurile 3 și 4 sînt prezentate gelcromatogramele probelor *A* și *B*. Din examinarea acestora rezultă că separarea este nesatisfăcătoare deoarece interpretarea vîrfului situat la $V_{EL} = 43$ (fig. 3) poate atribui apariția picului existenței în amestec fie a standardului nr. 7 (tabelul 1) fie a izobutiratului de izobutil (standard nr. 3). Interpretarea gelcromatogramei din figura 4 ridica de asemenea mai multe probleme; astfel picul situat la $V_{EL} = 42$ poate fi atribuit în

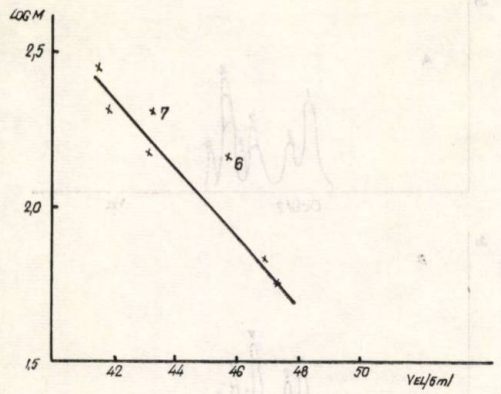



Fig. 2. Curba de calibrare stabilită cu ajutorul standardelor specificate în tabelul 1. Punctele care nu se înscriu în diagramă (notate cu 6 şi 7) corespund dioxanolului şi respectiv pentandiolului.

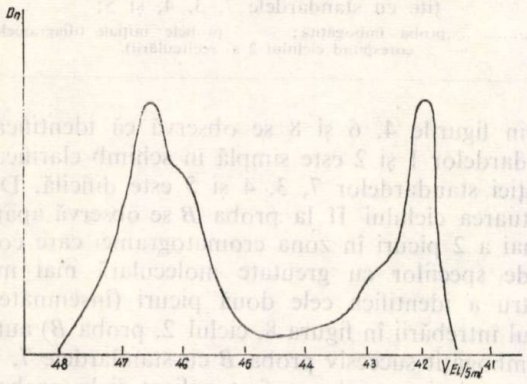



Fig. 3. Gelcromatograma probei *A*.

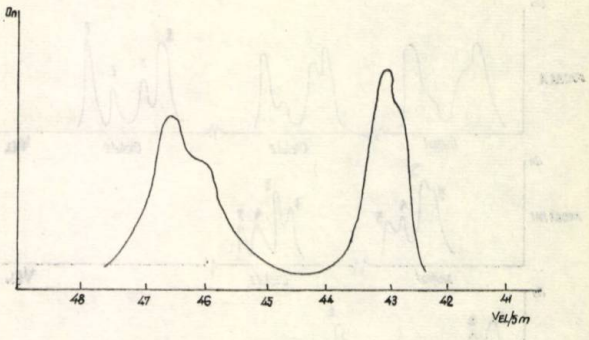



Fig. 4. Gelcromatograma probei *B*.

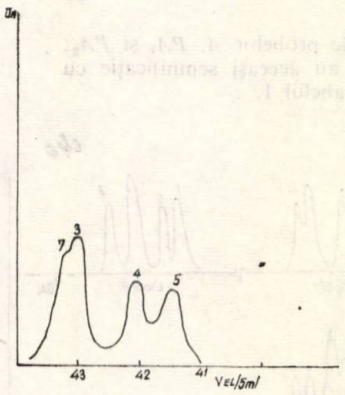



Fig. 5. Gelcromatograma probei $PA_1$; numerele alăturate picurilor au aceeaşi semnificaţie cu cele din tabelul 1.

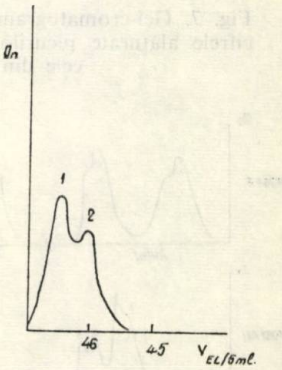



Fig. 6. Gelcromatograma probei $PA_2$; numerele alăturate picurilor au aceeaşi semnificaţie cu cele din tabelul 1.

egală măsură atît monoizobutiratului (standard nr. 4) cît şi diizobutiratului (standard nr. 5).

În ambele cromatograme umărul şi prelungirea acestuia ataşaţi la picul situat la $V_{EL} = 46{,}5$ pot fi atribuiţi în egală măsură acidului izobutiric (standard nr. 2) şi respectiv pentandiolului (standard nr. 6). Pentru clarificarea acestor incertitudini s-a procedat la prepararea unor probe artificiale formate prin amestecarea unor cantităţi egale din substanţele-standard şi separarea lor prin CGP folosind tehnica recirculării. Probele artificiale s-au realizat în funcţie de valoarea $V_{EL}$ a substanţelor-standard. Astfel, au fost amestecate în cantităţi egale standardele nr. 3,4, 5 şi 7 (pentru această probă autorii au folosit denumirea $PA_1$) şi 1 cu 2 (denumită $PA_2$). Gelcromatogramele obţinute pentru aceste probe sînt prezentate în figurile 5 şi 6.

Aplicarea tehnicii recirculării pentru separarea probelor *A*,*B*,$PA_1$ şi $PA_2$ au condus la obţinerea gelcromatogramelor prezentate în figurile 7 şi 8. Examinarea acestor gelcromatograme permite clarificarea compoziţiei calitative a amestecurilor analizate.

**Tabelul 2**

CARACTERISTICILE PROBELOR ANALIZATE PRIN CGP

| Denumirea probei | Caracteristici |
|---|---|
| *A* | Produs brut obţinut [6]. |
| *B* | Produs brut obţinut [7]. |
| $PA_1$ | Probă formată prin amestecarea în cantităţi egale a standardelor 3, 4, 5 şi 7. |
| $PA_2$ | Probă formată prin amestecarea în cantităţi egale a standardelor 1 şi 2 |
| Probele îmbogăţite | Peste 5 cm³ din probele *A* sau *B* (concentraţia 2,5% *V*/*V* în volum) s-au adăugat cîte 1 cm³ soluţie din fiecare standard (concentraţia 2,5%). Din proba obţinută după amestecare s-au injectat 5 cm³. |

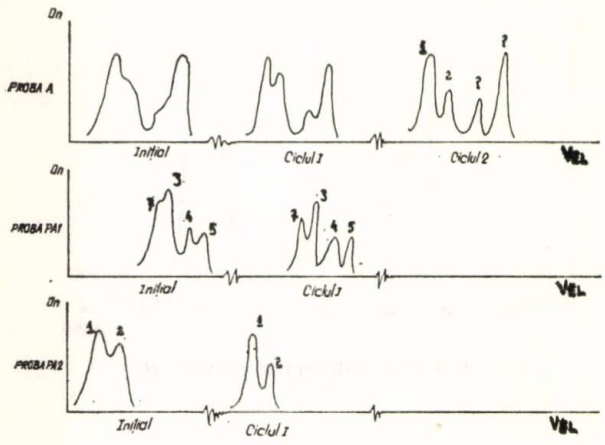



Fig. 7. Gel-cromatogramele probelor $A$, $PA_1$ şi $PA_2$; cifrele alăturate picurilor au aceeaşi semnificaţie cu cele din tabelul 1.

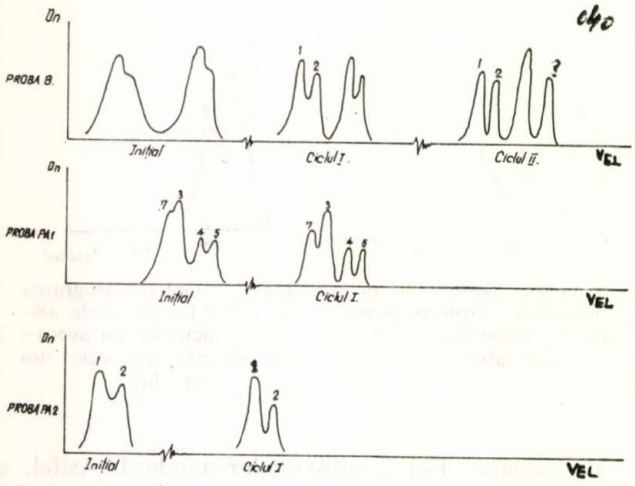



Fig. 8. Gel-cromatogramele probelor $B$, $PA_1$ şi $PA_2$; cifrele alăturate picurilor au aceeaşi semnificaţie cu cele din tabelul 1.

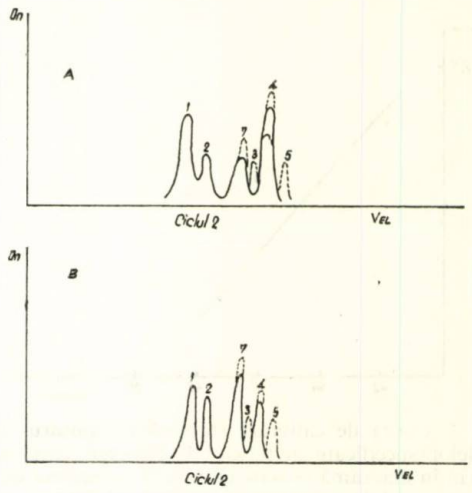



Fig. 9. Gel-cromatogramele probelor $A$ şi $B$ îmbogăţite cu standardele 7, 3, 4, şi 5:
.....proba îmbogăţită; ——probele iniţiale (diagramele corespund ciclului 2 al recirculării).

Apelînd la figura 3 şi gelcromatograma probei $PA_1$ (figura 5) se observă că eluţia probei a început după $V_{EL} = 42$ în consecinţă prezenţa standardului nr. 5 este exclusă ($V_{EL} = 41{,}5$). În acest stadiu este însă imposibil să se stabilească cu siguranţă căror componenţi atribuim picurile însemnate cu semnul întrebării. Comparînd gelcromatograma probei $PA_2$ cu cea prezentată în figura 3 identificarea picurilor este clară, metoda semnalînd prezenţa aldehidei izobutirice nereacţionate (picul 1) şi a acidului izobutiric (picul 2). Deoarece pentandiolul are indice de refracţie mai mare decît toluenul picul corespunzător acestei substanţe trebuie să apară deasupra liniei de bază în timp ce picurile corespunzăroare aldehidei izobutirice şi acidului izobutiric trebuie să se afle sub linia de bază. Acest fapt nu a fost observat, în consecinţă cele două picuri apărute în gelcromatogramele din figura 7 corespunzătoare ciclului 2 pentru proba $A$ pot fi atribuite cu certitudine aldehidei (nr. 1) şi acidului izobutiric (nr. 2).

Din figurile 4, 6 şi 8 se observă că identificarea standardelor 1 şi 2 este simplă în schimb clarificarea poziţiei standardelor 7, 3, 4 şi 5 este dificilă. După efectuarea ciclului II la proba $B$ se observă apariţia numai a 2 picuri în zona cromatogramei care corespunde speciilor cu greutate moleculară mai mică. Pentru a identifica cele două picuri (însemnate cu semul întrebării în figura 8, ciclul 2, proba $B$) autorii au îmbogăţit succesiv proba $B$ cu standardele 7, 3, 4 şi 5. Acelaşi procedeu a fost aplicat şi la proba $A$. Efectuarea gelcromatogramelor noilor probe astfel obţinute a condus la gelcromatogramele prezentate în figura 9 (unde sînt date diagramele obţinute după ciclul 2) care permite identificarea certă a compoziţiei calitative a amestecurilor studiate. Comparînd diagramele $A$ şi $B$ din figura 9 rezultă că, procedeul oferit de [6] produce cu precădere monoizobutirat /(standardul nr. 4) iar cel dat în referinţa [6] dioxanol (standard nr. 7).

## Concluzii

Datele prezentate în lucrare arată că, CGP poate fi folosită cu succes în analiza şi urmărirea produselor de reacţie rezultate în urma condensării izobutiraldehidei.


**Bibliografie**

1. SAUNDERS, R. H., MURRAY, M. şi CLEVELAND, F. C., J. Amer Chem. Soc. **65**, nr. 7, 1943, p. 1309; ibid **65**, nr. 9, 1943, p. 714.
2. VILLANI, F. J. şi NORD, F. T., J. Amer. Chem. Soc. **68** nr. 8, 1946, p. 1674.
3. HAGEMAYER, H. J. şi WRIGHT, H. N. Jr., Brevet USA, nr. 3091632, 28 Mai 1963, Chem. Abstr. **59**, 1963, p. 21525.
4. PERRY, M. A. şi HAGEMAYER, H.J., Brevet SUA nr. 3291821, 13 Decembrie 1966; Chem. Abstr. **66**, 1967,p. 65127.
5. OWEN, J., Ann. Rep. Progress Chem. **41**, nr. 2, 1945, p. 139.
6. UGLEA, C., ROMANŢOV, A., GEORGESCU, F., BĂLĂNESCU GEORGE, Brevet R.S.R. 79983, 6.11, 1973.
7. UGLEA, C., GEORGESCU, F., ROMANŢOV, A., şi BĂLĂNESCU, GR. Brevet R.S.R., 79982, 6.11, 1973.
8. UGLEA, C. "Cromatografia pe gel permeabil. Noi domenii de aplicare", Ed. Academiei RSR, Bucureşti, 1976, p. 25.


* * *

LUMINIȚA VLĂDESCU
DĂNUȚA VOICU

# Separarea elementelor Ce(IV)—Ce(III)—La(III) prin cromatografie de schimb ionic

D.Ç 543.544:546.655

**For the ion exchange chromatographic separation of the Ce(IV), Ce(III), and La(III) ions the sulphosalicylic acid was used. After the fixation of cations in a strongly acidic cation exchange resin the elution was performed succesively with a sulphosalicylic acid 5% for La(III), 10% for Ce(III) and 30% for Ce(IV), (pH = 4).**

Ceriul se găsește în natură alături de elemente ale pămînturilor rare și prezintă proprietăți chimice foarte asemănătoare cu ale acestora, datorită similitudinii structurii lor electronice.

Din punct de vedere practic, este importantă elaborarea unor metode care să permită separarea ceriului de lantanide și determinarea sa cantitativă.

Folosirea rășinilor schimbătoare de cationi a făcut posibilă rezolvarea acestei probleme, pe baza modificării afinității relative a cationiților, în funcție de stabilitatea diferită a combinațiilor complexe formate de elementele pămînturilor rare cu o serie de reactivi organici, ca: acid formic [1], acid acetic [2], acid lactic [3], acid citric [2, 4, 5], acid α-hidroxiizobutiric [6, 7], Complexon III [8—19], alți compuși din clasa complexonilor [19—27] și complexoni organofosforici [28—30]. Deoarece indicațiile bibliografice menționate se referă numai la literatura din ultimii zece ani, le adăugăm acestora următoarele cărți și articole de ansamblu [31—35].

În această lucrare, se propune folosirea acidului sulfosalicilic, ca agent de complexare, în scopul separării celor doi ioni ai ceriului aflați în echilibru în soluție, precum și a separării ceriului, indiferent de starea sa de oxidare, de lantan.

## Partea experimentală

*Materiale și aparate*

— rășina schimbătoare de cationi puternic acidă Merck I;

— soluții cu titru cunoscut de sulfat de ceriu (IV), clorură de ceriu (III) și azotat de lantan (III);

— soluții apoase de acid sulfosalicilic și Arsenazo;

— soluții apoase de acid clorhidric, amoniac și clorură de amoniu;

— spectrofotometru SPEKOL Carl Zeiss-Jena;

— *p*H-metru MV-11 S.

Ionii studiați au fost determinați spectrofotometric, folosind ca reactivi acidul sulfosalicilic pentru ceriu și Arsenazo pentru lantan, după tehnicile descrise [36—37].

Studiile de schimb ionic au fost realizate în coloane de sticlă de 15 cm lungime și 1 cm diametru, prevăzute la partea superioară cu o pîlnie picătoare cu șlif, iar la partea inferioară cu un robinet. În coloană s-a introdus o anumită cantitate de rășină umflată în apă, care a fost activată prin trecerea unei soluții de acid clorhidric 4M și apoi spălată cu apă pînă la probă negativă pentru ionul $Cl^-$.

Pentru a trece rășina în forma $NH_4^+$, s-a folosit o soluție de clorură de amoniu 20%.

Cationii au fost fixați în rășina aflată în forma ionică $NH_4^+$, prin trecerea prin coloană a unor volume exact măsurate din soluțiile cu titru cunoscut ale acestora, cu viteza de 0,5 $cm^3$/min. După spălarea rășinii cu apă distilată cationii au fost eluați succesiv cu acid sulfosalicilic de concentrație corespunzătoare și cu *p*H = 4.

Efluentul a fost colectat în fracțiuni de volum egale, prin prinderea în cilindru gradat și trecerea cantitativă în balon cotat. După aducerea *p*H-ului la valoarea 9—10 în cazul ceriului și, respectiv, după adăugarea reactivului de culoare și reglarea *p*H-ului, în cazul lantanului, baloanele cotate au fost completate pînă la semn cu apă distilată și prin măsurarea absorbanței soluțiilor, elementele studiate au fost determinate cantitativ în fiecare fracțiune de efluent. Datele obținute în acest fel au servit atît la trasarea curbelor de eluție, cît și pentru stabilirea volumelor de eluent necesar eluării cantitative a elementelor, în cazul aplicării metodei de separare propuse, pe amestecuri binare sau ternare.

## Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, s-a urmărit influența concentrației acidului sulfosalicilic (ASS) asupra comportării la schimb cationic a elementelor ceriu și lantan.

În acest scop, cantități cunoscute din fiecare dintre ionii studiați, au fost fixate într-o rășină schimbătoare de cationi puternic acidă în forma $NH_4^+$. Eluarea s-a făcut cu soluții de acid sulfosalicilic de diferite concentrații și de *p*H = 4 (tabelul 1).

S-a ales ca *p*H de lucru valoarea 4, deoarece Ce(IV) nu este reținut de către rășinile schimbătoare de ioni din soluții de acid sulfosalicilic de *p*H > 5 [38].

**Tabelul 1**

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI DE ACID SULFOSALICILIC ASUPRA COMPORTĂRII LA SCHIMB CATIONIC A ELEMENTELOR Ce(IV), Ce(III) și La(III)

| Concentrație acid sulfosalicilic, % | Ce(IV) | | | Ce(III) | | | La(III) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | introdus, mg | găsit în | | introdus, mg | găsit în | | introdus, mg | găsit în | |
| | | rășină, mg | soluție, mg | | rășină, mg | soluție, mg | | rășină, mg | soluție, mg |
| 30 | 1,40 | — | 1,26 | 2,60 | — | 2,40 | 2,70 | — | 2,66 |
| 20 | 1,40 | — | 1,35 | 2,60 | — | 2,65 | 2,70 | — | 2,58 |
| 10 | 1,40 | 1,40 | — | 2,60 | — | 2,70 | 2,70 | — | 2,72 |
| 5 | 1,40 | 1,50 | — | 2,60 | 2,60 | — | 2,70 | — | 2,50 |

Datele prezentate în tabelul 1 arată că lantanul poate fi eluat cu acid sulfosalicilic de concentrație mai mare sau egală cu 5%, Ce(III) părăsește coloana pentru concentrații ale agentului de complexare de 10% sau mai mari, iar Ce(IV) este scos din rășină numai de către soluții de reactiv mai concentrate sau cel puțin egale cu 20%.

Cationul fixat în rășină părăsește coloana cu atît mai rapid, cu cît soluția-eluent conține complexant în proporție mai mare. Astfel după cum se vede din figura 1, aceeași cantitate de Ce(III) se va regăsi integral în 250 cm³ de efluent cînd eluarea se face cu acid sulfosalicilic 10% și în numai 170 cm³, în cazul folosirii unei soluții 20% de reactiv.

Pe baza rezultatelor obținute, apare posibilitatea separării elementelor La(III), Ce(III) și Ce(IV) prin

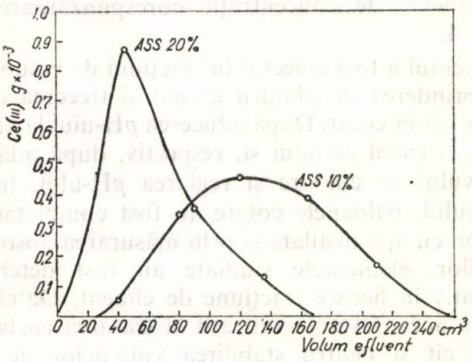



Fig. 1. Dependența volumului de efluent de concentrația acidului sulfosalicilic din soluția eluant.

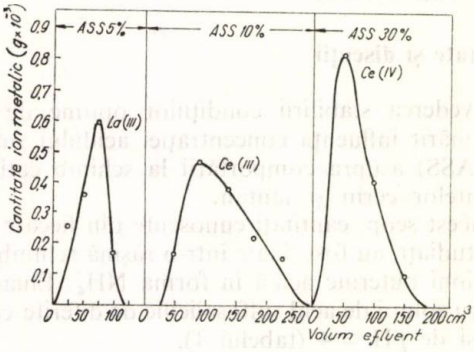



Fig. 2. Separarea prin cromatografie de schimb ionic a unui amestec format din Ce(IV), Ce(III) și La(III).

eluare selectivă dintr-o rășină schimbătoare de cationi, cu soluții de acid sulfosaliciclic de *p*H 4 și de concentrații: 5% pentru lantan, 10% pentru Ce(III) și 30% pentru Ce(IV).

Eluarea ceriului cu acid sulfosalicilic permite atît separarea de lantan, indiferent de treapta de oxidare în care se găsește în soluție, cît și determinarea sa cantitativă prin măsurarea absorbției soluției-efluent adusă la *p*H 9—10, fără a fi necesară adăugarea altui reactiv.

Pentru început, metoda de separare a fost verificată pe amestecuri binare: Ce(IV)-Ce(III), Ce(IV)-La(III), Ce(III)-La(III) și Ce(III, IV)-La(III).

**Tabelul 2**

REZULTATELE SEPARĂRII UNOR AMESTECURI BINARE

| Compoziția amestecului | | Cantitate determinată după separare, mg |
|---|---|---|
| element | cantitate luată în probă, mg | |
| Ce(IV) | 1,40 | 1,50 |
| La(III) | 1,30 | 1,46 |
| Ce(III) | 2,80 | 2,60 |
| La(III) | 1,30 | 1,24 |
| Ce(IV) | 2,80 | 3,00 |
| Ce(III) | 1,30 | 1,36 |
| Ce(III, IV) | 2,80 | 2,65 |
| La(III) | 2,60 | 2,56 |
| Ce(III, IV) | 2,80 | 2,60 |
| La(III) | 26,00 | 25,88 |

Datele din tabelul 2 pun în evidență posibilitatea separării celor doi ioni Ce(III) și Ce(IV) dintr-o soluție în care ceriul se găsește în ambele stări de oxidare, precum și separarea acestora de lantan.

Pe baza rezultatelor obținute, s-a trecut la aplicarea metodei pe amestecuri compuse din cantități cunoscute din fiecare dintre cei trei ioni studiați.

Pentru stabilirea volumelor de eluent necesare, au fost trasate curbele de eluție (fig. 2). Rezultatele din tabelul 3 arată o bună concordanță între cantitățile

**Tabelul 3**

REZULTATELE SEPARĂRILOR Ce(IV)-Ce(III)-La(III)

| Introdus în probă | | | Determinat după separare | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ce(IV), mg | Ce(III) mg | La(III), mg | Ce(IV), mg | Ce(III), mg | La(III), mg |
| 1,40 | 1,30 | 1,35 | 1,28 | 1,32 | 1,46 |
| 1,40 | 2,60 | 1,35 | 1,40 | 2,40 | 1,20 |
| 2,80 | 1,30 | 2,70 | 3,00 | 1,20 | 2,55 |
| 2,80 | 2,60 | 4,05 | 2,60 | 2,46 | 4,00 |
| 14,00 | 2,60 | 2,70 | 13,86 | 2,55 | 2,60 |
| 1,40 | 13,00 | 13,50 | 1,40 | 13,20 | 13,70 |

luate în probă şi cele determinate după efectuarea separării.

## Concluzii

Prin metoda cromatografiei de schimb ionic, folosind o răşină schimbătoare de cationi şi ca agent de eluare acidul sulfosalicilic de diferite concentraţii, se pot realiza următoarele:

— separarea Ce(IV), Ce(III) şi La(III);

— izolarea celor doi ioni ai ceriului dintr-o soluţie în care acest element se află în ambele stări de oxidare;

— separarea lantanului de ceriu, indiferent de situaţia echilibrului redox Ce(III) ⇄ Ce(IV) existent în soluţie;

— acidul sulfosalicilic serveşte atît ca agent de complexare, permiţînd realizarea separărilor menţionate, cît şi ca reactiv de culoare pentru ceriu, ceea ce face posibilă determinarea sa cantitativă prin măsurarea absorbţiei optice a soluţiei de efluent, după corectarea *p*H-ului, fără a mai fi necesară adăugarea altui reactiv.

**Bibliografie**


1. KAKIHANA, H. şi KUROKAWA, K., Bunseki Kagacu, **23**, 1974, p. 2846.
2. SHIBATA, M., TANABE, I. şi OKUDA, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1968, p. 2627.
3. HAYASHI, T. şi YAMAR, T., J. Chromatog., **87**, 1973, p. 227.
4. RIABUKHIN, V. A., GATINSKAIA, N. G. şi ERMAKOV, A. N., Zh. Analit. Khim., **32**, 1977, p. 909.
5. MARIMENKO, L. I. şi SPITSIN, V. I., Zh. Neorgan. Khim., **15**, 1970, p. 931.
6. MASSART, D. L. şi BOSSAERT, W., J. Chromatog., **32**, 1968, p. 195.
7. MAO, C. J., J. Chin. Chem. Soc., **22**, 1975, p. 113.
8. JAMES, D. R. şi POWELL, J. E., J. Chromatog., **35**, 1968, p. 423.
9. MASSART, D. L. şi HOSTE, J. Anal. Chim. Acta, **42**, 1968, p. 15.
10. POWELL, J. E., BURKHOLDER, H. R. şi GONDA, K., J. Chromatog., **54**, 1971, p. 259.
11. BRUNISHOLZ, C., COLLET, P., KLIPFEF, L. şi ROULLET, F., Rev. Chim. Miner., **10**, 1973, p. 113.
12. MATORINA, N. N., BUCHATSKI, P. M. şi CHMUTOV, K. V., Zh. Fiz. Khim., **51**, 1977, p. 872.
13. BALNIT, A. J., Proc. 3-rd Anal. Chem. Conf. Budapest, 1970, p. 45.
14. HAGIWARA, Z. J. Phys. Chem., **73**, 1969, p. 3101.
15. BRUNISHOLZ, C., Helv. Chim. Acta, **53**, 1970, p. 126.
16. HIGUCHI, H., J. Radioanal. Chem., **5**, 1970, p. 207.
17. HAGIWARA, Z. şi HAGUCHI, N., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1970, p. 401.
18. MARTINENKO, L. I. şi SPITSIN, V. I., Chem. Abstr., **83**, 1975, 121262j.
19. HAGIWARA, Z. şi TARASHIMA, I., J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1970, p. 3091.
20. MATORINA, N. N., Zh. Fiz. Khim., **48**, 1974, p. 48.
21. HAGIWARA, Z., J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 1969, p. 2933.
22. HAGIWARA, Z., şi HIDEO, O., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1969, p. 3177.
23. MATORINA, N. N., şi BUCHATSKI, P. M., Zh. Fiz. Khim., **48**, 1974, p. 2271.
24. HAGIWARA, Z., J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1970, p. 291.
25. BRUECHER, E. şi TOTH, I., Radiochem. Radioanal. Lett., **12**, 1972, p. 53.
26. MITROFANOVA, N. D. şi MARTINENKO, L. I., Zh. Fiz. Khim., **47**, 1973, p. 334.
27. MERCINY, E. şi DUYCKAERT, G., J. Chromatog., **35**, 1968, p. 549.
28. CUIELEVA, E. A. şi HAPIMONOV, O. N., Zh. Fiz. Khim., **48**, 1974, p. 2846.
29. KUNBAZOV, A., RUDOMINA, M. V., SOROCHAN, A. M. şi DIATLOVA, N. M., Zh. Prikl. Khim., **47**, 1974, p. 2452.
30. KHARITONOV, E. A., GELIS, V. M. şi NAZAROV, P. P., Zh. Fiz. Khim., **48**, 1974, p. 2846.
31. SABĂU, C., "Schimbul ionic", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1967.
32. KORKISCH, J., "Modern metods for the separation of Rare Metal Ions", Pergamon Press, Oxford, 1969.
33. KRATOCHVIL, V., POVONDRA, P. şi SULCEK, P., Chem. Listy, **63**, 1969, p. 1185.
34. EREMIN, G. şi MARTSEVA, T. I., Zavod. Lab., **36**, 1970, p. 36, 37, 769.
35. HARLAMOVA, L. I., BOROSEVA, T. A. şi COLOMATIN, V. T., Zavod. Lab., **10**, 1974, p. 169.
36. DAS, K. A., J. Indian Chem. Soc., **10**, 1972, p. 320.
37. BUDOVNOVA, L. M., Zh. Anal. Khim., **20**, 1965, p. 320.
38. VLĂDESCU, L. şi VOICU, D., Rev. Roumaine Chim., **24**, 1 nr. 6, 1979.


* * *

# brevet

## COMPOZIŢIE PENTRU CURĂŢIREA PIESELOR METALICE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTEIA
## BREVET R.S.R. Nr. 64877

Invenţia se referă la o compoziţie pentru curăţirea pieselor metalice, înainte de asamblarea lor.

Compoziţia este constituită din 69,95 — 89,9% fracţie aromatică grea care distilă între 170 şi 320°C, 30 — 10% dintr-un amestec de doi alchilfenoli polietoxilaţi cu grad diferit de etoxilare cuprins între 2 şi 12, aflaţi între ei într-un raport de 1/3 — 1/2 şi 0,05 — 0,1% antispumant siliconic.

Procedeul de obţinere a compoziţiei constă în amestecarea fracţiei aromatice grele încălzite la 45 — 50°C cu alchilfenolii polietoxilaţi şi antispumantul siliconic, după care încălzirea se continuă la 55 — 58°C, timp de 15 minute.

Compoziţia conform invenţiei, are avantajul că întruneşte în totalitate condiţiile unei bune spălări, îndepărtează straturile de protecţie anticorosivă şi murdăriile uleioase cu resturi metalice fine provenite de la prelucrări, nu lasă depozite de săruri minerale după uscare, dăunătoare asamblărilor de mare precizie şi asigură un film de protecţie anticorosivă în condiţiile unei stocări pe fluxul de fabricaţie.

Dosar OSIM nr.: 69405
Data înregistrării: 15.01.1972
Data publicării: 10.07.1978

Int. Cl.[2]: C 11 D 3/00
C 09 G 1/10
C 10 M&/00

**Titular:** Întreprinderea de detergenţi „DERO", Ploieşti

ANDREI FLORIN DĂNEȚ
MIHAELA TIRON

# Studiul complexării și determinării mercurului (II) cu 1-(*p*-nitrofenil), 3-(*p'*-fenilsulfonat de sodiu)-triazen

D.Ç. 543.244.6: 546.492

**A new reagent, 1-(*p*-nitrophenil), 3-(p'-phenyl sodium sulphonate)-triazene, was synthetized. The protonation and dissociation constants of the reagent were determined and were found out to be $10^{2.69}$ and $10^{-10.48}$ respectively. Mercury(II) forms with the reagent a compound whose Hg(II)/reagent combination ratio is 1/2 and whose stability constant, as determined by four methods is $10^{22.93}$. The method advanced in this work allows the determination of mercury (II) within 0.4—8 μg Hg(II)/ml range. The molar coefficient of the absorption is $2.87 \cdot 10^4$ l mol$^{-1}$cm$^{-1}$. From the 32 ions studied, Ag(I), Ba(II), Mn(II), Fe(II), $SCN^-$, $CN^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $S^{2-}$ and $Sn^{2+}$ interfere.**

Dintre metalele grele mercurul este un poluant major al mediului. Pînă în prezent pentru determinarea acestuia se utilizează pe scară largă ditizona [1, 2]. Extracția mercurului cu ditizonă poate fi selectivă în prezența unor agenți de mascare [3, 4]. Totuși metoda de separare și determinare a mercurului cu acest reactiv, nu este satisfăcătoare, datorită sensibilității reactivului și complexului de mercur la variația condițiilor experimentale [5, 6].

Alți reactivi propuși pentru determinarea mercurului, albastru variamin B [7], 1,2-piridilazo-2-naftol [8], dietilditiocarbamatul de sodiu [9] etc., deși prezintă o sensibilitate mare a determinării, nu pot fi aplicați decît pe anumite tipuri de probe, deoarece o serie de ioni interferă.

Ionul de mercur(II) reacționează foarte selectiv cu derivații triazenici. Pînă în prezent a fost puțin studiată reacția mercurului cu acest tip de reactivi organici. Astfel, a fost propusă determinarea mercurului cu Cadion A în mediu apos [10] și prin extracție în solvenți organici [11]. În această lucrare autorii au studiat reacția mercurului(II) cu 1-(*p*-nitrofenil), 3-(*p'*-fenilsulfonat de sodiu)-triazen.

## Partea experimentală

### *Sinteza reactivului*

Reactivul a fost sintetizat adaptînd o rețetă de obținere a unor compuși triazenici asemănători, publicată în literatura de specialitate [12]. Se dizolvă 3,76 g *p*-nitroanilină în 6 ml apă și 6 ml acid clorhidric ($d$ = 1,18) la 70—80°C. Se răcește soluția la 40 °C și se toarnă peste 50 g gheață. Se diazotează *p*-nitroanilina prin adăugarea în porțiuni mici și sub agitare continuă a unei soluții de 1,4 g azotit de sodiu în 5 ml apă distilată. Se neutralizează cu 6 g de acetat de sodiu. Produsul obținut a fost apoi adăugat la 3,44 g acid sulfanilic, conținut într-un amestec de 150 ml etanol și 300 ml apă. Precipitatul format a fost filtrat, apoi recristalizat de două ori dintr-un amestec acetonă-apă, 1—1 în volume. Puritatea compusului obținut a fost verificată prin analiză de azot și prin cromatografie pe hîrtie, utilizînd ca developanți un amestec de alcool etilic, alcool butilic și apă și o soluție de hidroxid de amoniu ce conține sulfat de amoniu.

*Reactivii.* Soluții de $HgCl_2$ și $Hg(NO_3)_2$ cu titrul de 100 μg Hg(II)/ml, preparate din soluții de $HgCl_2$ și $Hg(NO_3)_2$, în apă distilată și respectiv $HNO_3$ 0,5 N, cu titrul de 500 μg Hg(II)/ml, prin diluarea acestora. Soluțiile de mercur(II) cu titrul de 100 μg/ml au fost preparate săptămînal, avînd în vedere restricțiile impuse de conservarea soluțiilor diluate de mercur.

— Soluție de reactiv 0,1% în alcool/apă, 1/1 în volume, din care au fost obținute prin diluare și alte soluții

— Soluție de acetat de sodiu 2 M.

*Aparate.* Spectrele de absorbție optică au fost trasate la spectrofotometrul Specord UV-VIS, iar determinările de absorbție optică au fost efectuate la spectrofotometrele VSU-2G și SPEKOL, Karl Zeiss-Jena. Măsurătorile de absorbție optică s-au efectuat utilizînd cuve de 1 cm, cu excepția cazurilor cînd se fac alte mențiuni. Determinările de *p*H au fost efectuate cu *p*H-metrul Tacussel, tip TS 60/N-1.

*Modul de lucru.* În baloane cotate de 25 ml se pipetează soluția ce conține ionul de mercur(II) și 1 ml soluție de acetat de sodiu 2M. Se introduce soluția de reactiv (1,5 ml în cazul metodei de determinare a mercurului propusă) și se aduce balonul cotat la semn cu apă distilată. Măsurătorile de absorbție optică se fac față de o probă martor ce nu conține mercur.

## Rezultate și discuții

### *Echilibrele din soluție ale reactivului în funcție de p*H.

În soluție apoasă reactivul se prezintă sub trei forme diferit colorate, în funcție de *p*H. Considerăm că aceasta se datorește protonării grupării —NH— din gruparea triazenică în mediu acid, existenței ei nedisociate în mediu neutru și disocierii ei în mediu

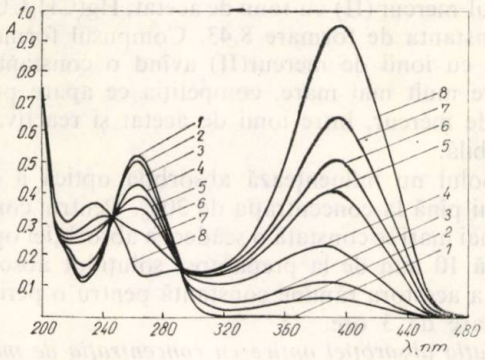



Fig. 1. Spectrele de adsorbție ale unor soluții 6,20 · $10^{-5}$ M de reactiv în mediu acid cu următoarele *p*H-uri:
1 — 0; 2 — 0,40; 3 — 1,0; 4 — 2,15; 5 — 2,60; 6 — 2,82; 7 — 3,10; 8 — 6,50. Cuve 0,5 cm.

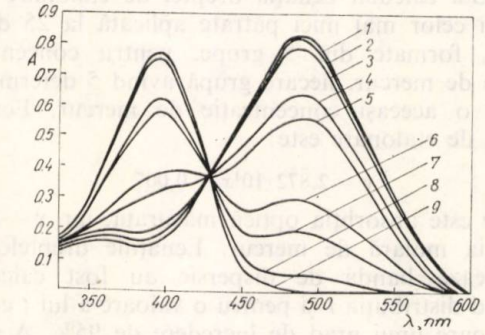



Fig. 2. Spectrele de adsorbție ale unor soluții 4,96 · $10^{-5}$ M de reactiv în mediu bazic cu următoarele *p*H-uri:
1 — 12,10; 2 — 11,60; 3 — 11,30; 4 — 10,92; 5 — 10,71; 6 — 10,37 7 — 10,13; 8 — 8,25; 9 — 7,30. Cuve 0,5 cm.

alcalin. Dacă se notează ionul 1-(*p*-nitrofenil), 3-(*p'*-fenilsulfonat)-triazen cu HR, atunci se pot scrie următoarele echilibre:

$$HR + H^+ \rightleftarrows H_2R^+ \quad (1)$$

$$HR \rightleftarrows R^- + H^+ \quad (2)$$

caracterizate de următoarele constante de stabilitate:

$$K_{H_2R^+} = \frac{[H_2R^+]}{[HR][H^+]} \quad (3)$$

$$K_{HR} = \frac{[HR]}{[R^-]\,[H^+]} \quad (4)$$

formele $H_2R^+$, HR și $R^-$ apar în mediu acid, neutru și alcalin și au maximele de absorbție la 265 nm, 392 nm și respectiv 487 nm.

În figura 1 se prezintă spectrele de absorbție ale unor soluții 6,20 · $10^{-5}$ M de reactiv în mediu acid, în funcție de *p*H. Pentru determinarea constantei de stabilitate $K_{H_2R}$ + s-a aplicat metoda [13]. Pornind de la relația (3) se poate scrie:

$$\log K_{H_2R^+} = pH + \log \frac{[H_2R^+]}{[HR]} = pH + \frac{E_1 - E}{E - E_2} \quad (5)$$

unde:

$E_2$, este absorbția optică a soluției pentru o anumită lungime de undă la *p*H 0, cînd întreaga cantitate de reactiv este trecută în formă nedisociată $H_2R^+$;

**Tabelul 1**

VALORILE $K_{H_2R^+}$, ALE *p*H-ULUI ȘI ALE ABSORBȚIILOR OPTICE PENTRU O CONCENTRAȚIE DE REACTIV DE 6,2 · $10^{-5}$ M

| *p*H | $E^{0,5\text{ cm}}_{265\text{ nm}}$ | log $K_{H_2R^+}$ | $E^{0,5\text{ cm}}_{392\text{ nm}}$ | log $K_{H_2R^+}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1,00 | 0,502 | 2,65 | 0,080 | 2,04 |
| 2,15 | 0,425 | 2,64 | 0,232 | 2,64 |
| 2,60 | 0,390 | 2,90 | 0,410 | 2,71 |
| 2,82 | 0,350 | 2,93 | 0,512 | 2,75 |
| 3,10 | 0,275 | 2,87 | 0,650 | 2,76 |

Valoare medie log $K_{HgR_2}$ = 2,69

$E_1$, — absorbția optică a soluției la aceiași lungime de undă la *p*H 7, cînd întreaga cantitate de reactiv este trecută în formă disociată HR;

$E$, — absorbția optică a soluției pentru valori intermediare de *p*H.

Măsurătorile de absorbție optică s-au făcut la 265 nm și 392 nm, unde diferențele sînt maxime. Valorile $E_1$ sînt 0,13 la 265 nm și 0,95 la 392 nm. Valorile $E_2$ sînt 0,52 la 265 nm și 0 la 392 nm.

În tabelul 1 se dau valorile constantei de stabilitate calculate, ale absorbțiilor optice și ale *p*H-ului, pentru o concentrație a reactivului de 6,20 · $10^{-5}$ M.

În figura 2 se prezintă spectrele de absorbție ale unor soluții 4,96 · $10^{-5}$ M de reactiv, în mediu bazic, în funcție de *p*H. În figura 3 se prezintă variația absorbțiilor optice ale acestor soluții la lungimea de undă de 487 nm în funcție de *p*H.

Pornind de la relația (4) se poate scrie:

$$\log K_{HR} = pH + \log \frac{[HR]}{[R^-]} \quad (6)$$

deci valoarea log $K_{HR}$ este egală cu valoarea *p*H-ului pentru care [HR] = [$R^-$] și pe care autorii au determinat-o grafic din figura 3. Log $K_{HR}$ are valoarea 10,48.

*Spectrele de absorbție ale reactivului și complexului de mercur.* În figura 4 curba 1 prezintă spectrul de absorbție al unei soluții 6,20 · $10^{-5}$ M de reactiv în 0,08 M acetat de sodiu și 1% alcool etilic, curba 2 prezintă spectrul de absorbție al complexului de mercur, atunci cînd avem un exces de două ori de

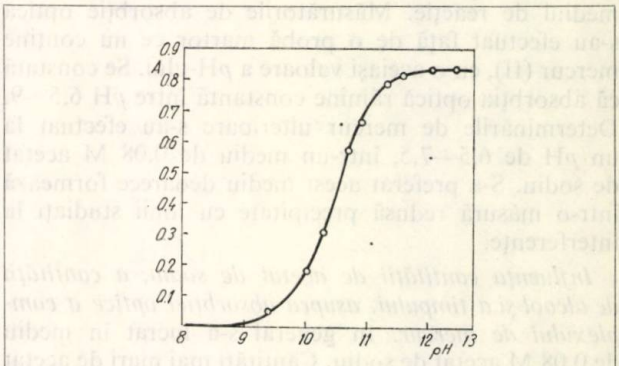



Fig. 3. Variația absorbțiilor optice ale unor soluții 4,96 · $10^{-5}$ M, la 487 nm în funcție de *p*H.

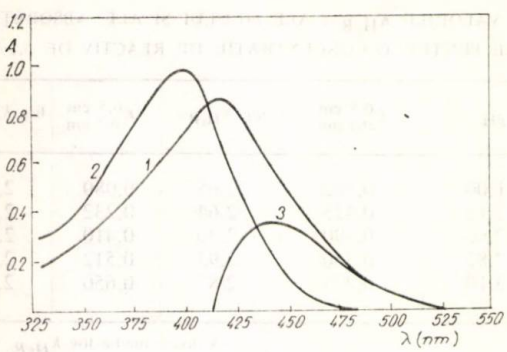



Fig. 4. Spectrele de absorbție ale reactivului și complexului de mercur:
*1* — $6{,}20 \cdot 10^{-5}$ M reactiv; *2* — $6{,}20 \cdot 10^{-5}$ M reactiv + $6{,}20 \cdot 10^{-5}$ M Hg(II); *3* — diferența dintre ele. Cuve 0,5 cm.

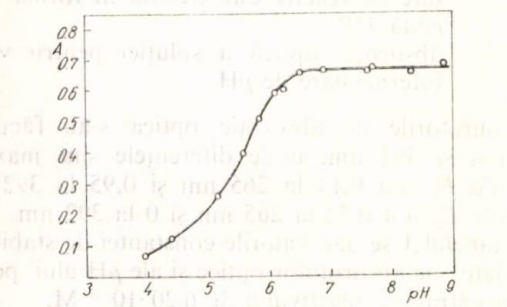



Fig. 5. Variația absorbției optice a complexului de mercur la 448 nm, cu *p*H-ul soluției. $C_{HR} = 1{,}73 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{Hg} = 2{,}39 \cdot 10^{-5}$ M.

mercur față de cantitatea necesară formării complexului cu raportul de combinare Hg(II)/reactiv de 1/2, iar curba 3 diferența dintre ele. Din figură se poate vedea că reactivul are maximul de absorbție optică la lungimea de undă de 395 nm, complexul de mercur la 420 nm, iar diferența maximă este la 448 nm, lungimea de undă la care s-au efectuat determinările ulterioare.

*Variația absorbției optice a complexului de mercur în funcție de* *p*H. În figura 5 se prezintă variația absorbției optice a complexului de mercur, în funcție de *p*H-ul soluției apoase la lungimea de undă de 448 nm. Soluțiile au fost preparate ca la modul de lucru dat. Concentrația de mercur este de $2{,}39 \cdot 10^{-5}$ M. Obținerea intregii game de *p*H studiate s-a realizat adăugînd soluții de acid azotic sau hidroxid de sodiu la mediul de reacție. Măsurătorile de absorbție optică s-au efectuat față de o probă martor ce nu conține mercur (II), cu o aceiași valoare a *p*H-ului. Se constată că absorbția optică rămîne constantă între *p*H 6,5—9. Determinările de mercur ulterioare s-au efectuat la un *p*H de 6,5—7,5, într-un mediu de 0,08 M acetat de sodiu. S-a preferat acest mediu deoarece formează într-o măsură redusă precipitate cu ionii studiați la interferențe.

*Influența cantității de acetat de sodiu, a cantității de alcool și a timpului, asupra absorbției optice a complexului de mercur.* În general s-a lucrat în mediu de 0,08 M acetat de sodiu. Cantități mai mari de acetat de sodiu duc la o scădere redusă a absorbției optice pînă la aproximativ 0,5 M acetat de sodiu, iar apoi la o scădere foarte pronunțată a acesteia, soluția devenind opalescentă. Cel mai stabil compus format de ionul mercur (II) cu ionii de acetat, $Hg(CH_3COO)_2$, are constanta de formare 8,43. Compusul format de reactiv cu ionii de mercur(II) avînd o constantă de formare mult mai mare, competiția ce apare pentru ionul de mercur, între ionii de acetat și reactiv, este neglijabilă.

Alcoolul nu influențează absorbția optică a complexului pînă la concentrația de 30%. Pentru concentrații mai mari se constată o scădere a absorbției optice.

După 10 min de la prepararea soluțiilor absorbția optică a acestora rămîne constantă pentru o perioadă mai mare de 3 ore.

*Variația absorbției optice cu concentrația de mercur*

Se obține o dependență liniară a absorbției optice a probelor în funcție de concentrația de mercur(II) în domeniul 0,4—8 μg Hg(II)/ml. Coeficientul molar de absorbție optică are valoarea $2{,}87 \cdot 10^4$ l mol$^{-1}$ cm$^{-1}$. S-a calculat ecuația dreptei de etalonare prin metoda celor mai mici pătrate aplicată la 25 determinări, formate din 5 grupe, pentru concentrații diferite de mercur, fiecare grupă avînd 5 determinări pentru o aceeași concentrație de mercur. Ecuația dreptei de etalonare este:

$$y = 2{,}872 \cdot 10^4 x + 0{,}007$$

unde $y$ este absorbția optică măsurată, iar $x$ — concentrația molară de mercur. Ecuațiile dreptelor ce delimitează banda de dispersie au fost calculate utilizînd distribuția $t$ și pentru o valoare a lui $t$ corespunzătoare unui grad de încredere de 95%. Acestea au următoarele expresii:

$$y = 2{,}872 \cdot 10^4 x + 0{,}037 \text{ și}$$
$$y = 2{,}872 \cdot 10^4 x - 0{,}023$$

*Determinarea raportului de combinare mercur (II) reactiv*

Raportul de combinare al compusului de mercur cu reactivul a fost determinat utilizînd metoda titrării spectrofotometrice și metoda variațiilor continue a lui Job [14]. În figura 6 se prezintă rezultatele titrării spectrofotometrice a $1{,}24 \cdot 10^{-6}$ moli reactiv cu mercur și a $6{,}20 \cdot 10^{-7}$ moli mercur cu reactiv. Determinările de absorbție optică s-au efectuat la 434 nm. Din figură se constată că se formează un compus cu

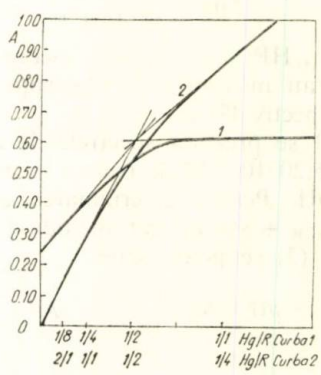



Fig. 6. Curbele de titrare spectofotometrică la 434 nm, a $1{,}24 \cdot 10^{-6}$ moli reactiv cu Hg(II) (1) și a $6{,}20 \cdot 10^{-7}$ moli Hg(II) cu reactiv (2).

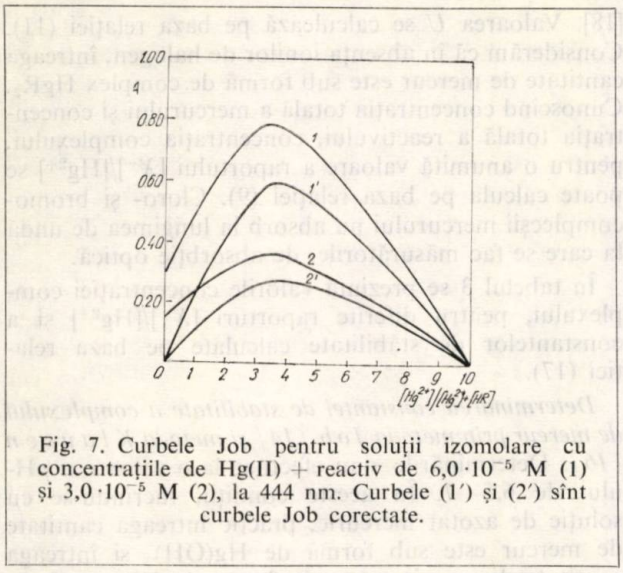



Fig. 7. Curbele Job pentru soluții izomolare cu concentrațiile de Hg(II) + reactiv de $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ M (1) și $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ M (2), la 444 nm. Curbele (1′) și (2′) sînt curbele Job corectate.

raportul de combinare Hg(II)/reactiv de 1/2. În figura 7 se prezintă curbele Job obținute pentru soluții cu concentrația totală de mercur(II) + reactiv de $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ M (curba 1) și de $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ M (curba 2), la lungimea de undă de 444 nm. Curbele 1′ și 2′ prezintă curbele Job corectate (obținute prin scăderea absorbției reactivului). Se constată că se formează un compus cu raportul de combinare Hg(II)/reactiv de 1/2. Din aspectul ramurei drepte a curbei Job, se poate trage concluzia că se formează și compusul cu raportul de combinare de 1/1, însă într-o măsură mai redusă.

*Determinarea constantei de stabilitate a compusului de mercur (II) cu reactivul.* Ținînd seama că reactivul formează cu mercurul(II) un compus cu raportul de combinare 1/2, atunci putem scrie următoarea reacție de formare a complexului de mercur:

$$Hg^{2+} + 2R^- \rightleftharpoons HgR_2 \tag{7}$$

cu constanta de echilibru:

$$K_{HgR_2} = \frac{[HgR_2]}{[Hg^{2+}][R^-]^2} \tag{8}$$

Determinarea constantei $K_{HgR_2}$ s-a făcut aplicînd metoda Colleter [15], o metodă bazată pe echilibrele competitive ce apar la introducerea unui ligand secundar pentru ionii de mercur(II), metoda Job [14] și metoda Klausen [16]. Toate determinările s-au efectuat în mediu de 0,08 M acetat de sodiu, cu tăria ionică de 0,08. S-a lucrat cu o soluție de azotat mercuric (ionul azotat nu formează complecși stabili cu mercurul(II)). Măsurătorile de absorbție optică s-au efectuat după 30 de min de la prepararea probelor, timp suficient pentru atingerea echilibrului.

*Determinarea constantei de stabilitate a complexului prin metoda Colleter.* Se notează cu: $C_{Hg}$, concentrația totală de mercur, care este egală cu $2{,}39 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{HR}$, concentrația totală a reactivului, care este egală cu $1{,}73 \cdot 10^{-4}$ M; $\varepsilon$, coeficientul molar de absorbție optică al complexului, cu valoarea de $2{,}87 \cdot 10^4$ l mol$^{-1}$ cm$^{-1}$; $E$, valoarea absorbției optice măsurată pentru un anumit *p*H. Concentrația complexului va fi dată de:

$$[HgR_2] = \frac{E}{\varepsilon} \tag{9}$$

Luînd în considerare toate formele sub care se găsește mercurul(II) și reactivul la valorile de *p*H studiate se pot scrie:

$$C_{Hg} - [HgR_2] = [Hg^{2+}] + [Hg^+OH] + [Hg(OH)_2] = [Hg^{2+}]\left(1 + \frac{{}^*K_1}{[H^+]} + \frac{{}^*K_1 {}^*K_2}{[H^+]^2}\right) \tag{10}$$

$$C_{HR} - 2[HgR_2] = [R^-] + [RH] = [R^-](1 + K_{HR}[H^+]) \tag{11}$$

${}^*K_1$ și ${}^*K_2$ au valorile [17]:

$${}^*K_1 = \frac{[Hg^+OH][H^+]}{[Hg^{2+}]} = 40^{-7} \tag{12}$$

$${}^*K_2 = \frac{[Hg(OH)_2][H^+]}{[Hg^+OH]} = 40^{-2{,}6} \tag{13}$$

notînd:

$$1 + \frac{{}^*K_1}{[H^+]} + \frac{{}^*K_1 {}^*K_2}{[H^+]^2} = V \text{ și } 1 + K_{HR}[H^+] = U$$

și cunoscînd valoarea $K_{HR}$ determinată anterior, prin introducerea valorilor $[Hg^{2+}]$ și $[R^-]$ din relațiile (10) și (11) în relația (8) se obține:

$$K_{HgR_2} = \frac{[HgR_2]VU^2}{(C_{Hg} - [HgR_2])(C_{HR} - 2[HgR_2])^2} \tag{14}$$

Pe baza datelor de absorbție optică și de *p*H din fig. 5 s-au determinat valorile constantei de stabilitate $K_{HgR_2}$ care sînt prezentate în tabelul 2. Hidroxocomplecșii mercurului nu absorb la 448 nm, unde s-au efectuat măsurătorile. Reactivul are o absorbție optică redusă la această lungime de undă, este în exces față de ionii de Hg(II), iar determinările s-au efectuat față de o probă-martor ce nu conține mercur, cu o valoare apropiată a *p*H-ului, astfel că este posibilă determinarea concentrației complexului pe baza relației (9).

*Determinarea constantei de stabilitate a complexului din echilibrele competitive ce apar la introducerea unui ligand secundar.*

În figura 8 se prezintă variația absorbției optice a complexului de mercur la 448 nm, în funcție de raportul $[X^-]/[Hg^{2+}]$ (unde $X^-$ este $Cl^-$ sau $Br^-$), pentru o concentrație totală de reactiv $C_{HR} = 1{,}73 \cdot 10^{-4}$ M și o

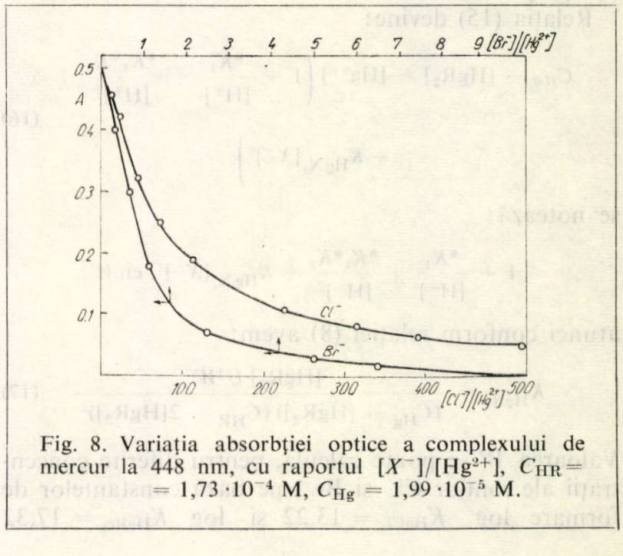



Fig. 8. Variația absorbției optice a complexului de mercur la 448 nm, cu raportul $[X^-]/[Hg^{2+}]$, $C_{HR} = 1{,}73 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{Hg} = 1{,}99 \cdot 10^{-5}$ M.

**Tabelul 2**

VALORILE *p*H-ULUI, ALE CONCENTRAȚIEI COMPLEXULUI DE MERCUR ȘI ALE log $K_{HgR_2}$ CALCULATE

| *p*H | $[HgR_2]\cdot 10^{-5}$ M | log $K_{HgR_2}$ |
|---|---|---|
| 5,66 | 0,83 | 22,66 |
| 5,82 | 1,77 | 22,72 |
| 6,12 | 1,94 | 23,12 |
| 6,20 | 2,08 | 23,25 |

Valoare medie log $K_{HgR_2}$ = 22,94

**Tabelul 3**

VALORILE CONCENTRAȚIEI COMPLEXULUI, ALE RAPORTURILOR $[X^-]/[Hg^{2+}]$, ȘI ALE log $K_{HgR_2}$ CALCULATE

| $[HgR_2]\cdot 10^{-6}$ M | $[Cl^-]/[Hg^{2+}]$ | log $K_{HgR_2}$ | $[Br^-]/[Hg^{2+}]$ | log $K_{HgR_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9,95 | 71,4 | 23,14 | 0,78 | 23,08 |
| 6,63 | 132,0 | 23,32 | 1,14 | 23,38 |
| 4,97 | 184,2 | 23,40 | 1,50 | 23,32 |
| 3,98 | 233,0 | 23,47 | 1,78 | 23,33 |
| 3,32 | 304 | 23,59 | 2,14 | 23,39 |

Valori medii: log $K_{HgR_2}$ = 23,38; log $K_{HgR_2}$ = 23,30

concentrație totală de mercur, $C_{Hg} = 1{,}99 \cdot 10^{-5}$ M. Determinările s-au efectuat la *p*H 6,5, procedîndu-se ca la modul de lucru dat. În prezența ionilor de halogen care complexează ionul mercur(II), relația (10) devine:

$$C_{Hg} - [HgR_2] = [Hg^{2+}] + [Hg^+OH] + [Hg(OH)_2] + \\ + [Hg^+X] + [HgX_2] + [HgX_3^-] + [HgX_4^{2-}] = \\ = [Hg^{2+}]\left(1 + \frac{{}^*K_1}{[H^+]} + \frac{{}^*K_1{}^*K_2}{[H^+]^2} + K_{Hg^+X}[X^-] + \right. \\ \left. + K_{HgX_2}[X^-]^2 + K_{HgX_3^-}[X^-]^3 + K_{HgX_4^{2-}}[X^-]^4\right) \quad (15)$$

în condițiile de concentrație ale ionilor halogen la care se lucrează, se pot neglija speciile $Hg^+X$, $HgX_2^-$ și $HgX_4^{2-}$, care se formează în cantitate foarte mică.

Relația (15) devine:

$$C_{Hg} - [HgR_2] = [Hg^{2+}]\left(1 + \frac{{}^*K_1}{[H^+]} + \frac{{}^*K_1{}^*K_2}{[H^+]^2} + \right. \\ \left. + K_{HgX_2}[X^-]^2\right) \quad (16)$$

se notează:

$$1 + \frac{{}^*K_1}{[H^+]} + \frac{{}^*K_1{}^*K_2}{[H^+]^2} + K_{HgX_2}[X^-]^2, \text{ cu } W$$

atunci conform relației (8) avem:

$$K_{HgR_2} = \frac{[HgR_2]\,U^2W}{(C_{Hg} - [HgR_2])\,(C_{HR} - 2[HgR_2])^2} \quad (17)$$

Valoarea $W$ se poate calcula, pentru diferite concentrații ale ionilor $Cl^-$ și $Br^-$, pe baza constantelor de formare log $K_{HgCl_2}$ = 13,22 și log $K_{HgBr_2}$ = 17,32 [18]. Valoarea $U$ se calculează pe baza relației (11). Considerăm că în absența ionilor de halogen, întreaga cantitate de mercur este sub formă de complex $HgR_2$. Cunoscînd concentrația totală a mercurului și concentrația totală a reactivului, concentrația complexului, pentru o anumită valoare a raportului $[X^-]/[Hg^{2+}]$ se poate calcula pe baza relației (9). Cloro- și bromocomplecșii mercurului nu absorb la lungimea de undă la care se fac măsurătorile, de absorbție optică.

În tabelul 3 se prezintă valorile concentrației complexului, pentru diferite raporturi $[X^-]/[Hg^{2+}]$ și a constantelor de stabilitate calculate pe baza relației (17).

*Determinarea constantei de stabilitate a complexului de mercur prin metoda Job [14] și metoda Klausen [16].* Determinările s-au efectuat la o valoare a *p*H-ului de 6,5—7. În aceste condiții, lucrîndu-se cu soluție de azotat mercuric, practic întreaga cantitate de mercur este sub formă de $Hg(OH)_2$ și întreaga cantitate de reactiv este sub formă de HR, conform relațiilor (4), (12) și (13), (aceasta înainte de amestecarea soluțiilor). Considerăm că formarea complexului are loc după reacția:

$$Hg(OH)_2 + 2HR \rightleftarrows HgR_2 + 2H_2O \quad (18)$$

ținînd seama de faptul că se formează cu preponderență complexul cu raportul de combinare Hg(II)/reactiv de 1/2.

Constanta de echilibru a reacției (18) este:

$$K = \frac{[HgR_2][H_2O]^2}{[Hg(OH)_2][HR]^2} = K_{HgR_2}\cdot\frac{[H_2O]^2}{{}^*K_1{}^*K_2K_{HR}^2} \quad (19)$$

de unde:

$$K_{HgR_2} = \frac{{}^*K_1{}^*K_2K_{HR}^2}{[H_2O]^2} \quad (20)$$

**Tabelul 4**

DATELE EXPERIMENTALE ȘI VALORILE log $K_{HgR_2}$ CALCULATE PRIN METODA JOB

| $[Hg^{2+}] + [HR]$ | *p* | $x_{max}$ | log $K_{HgR_2}$ |
|---|---|---|---|
| $3\cdot10^{-5}$ M | 2 | 0,54 | 11,51 |
| $3\cdot10^{-5}$ M | 3 | 0,42 | 11,56 |
| $6\cdot10^{-5}$ M | 2 | 0,51 | 12,00 |

Valoare medie log $K_{HgR_2}$ = 11,69

**Tabelul 5**

ABSORBȚII OPTICE PENTRU SOLUȚII CU RAPORTUL Hg(II)/REACTIV DE 1/2 ȘI VALOAREA LUI *C* DE $6\cdot10^{-5}$ M

| $[Hg^{2+}] + [HR]$ | Grosimea cuvei, cm | Absorbții optice la 444 nm | | |
|---|---|---|---|---|
| | | complex | reactiv | diferențe |
| $2C = 1{,}2\cdot10^{-3}$ M | 1/2 = 0,5 | 0,708 | 0,182 | 0,526 |
| $C = 6{,}0\cdot10^{-5}$ M | 1 = 1 | 0,698 | 0,190 | 0,508 |
| $C/2 = 3{,}0\cdot10^{-5}$ M | 2 1 = 2 | 0,672 | 0,194 | 0,478 |
| $C/4 = 1{,}5\cdot10^{-5}$ M | 4 1 = 4 | 0,600 | 0,192 | 0,408 |
| $C/5 = 1{,}2\cdot10^{-5}$ M | 5 1 = 5 | 0,550 | 0,190 | 0,360 |

Tabelul 6

RAPORTURILE ABSORBȚIILOR OPTICE ȘI VALORILE log $KC^2$ PENTRU O VALOARE A LUI $C$ DE $6 \cdot 10^{-5}$ M

| Raporturile absorbțiilor optice | log $KC^2$ | Valorile log $KC^2$ corectate |
|---|---|---|
| $f(C/2, C) = 0{,}941$ | 3,04 | 3,04 |
| $f(C/4, C) = 0{,}803$ | 2,93 | 2,93 |
| $f(C/5, C) = 0{,}708$ | 2,73 | 2,73 |
| $f(C, 2C) = 0{,}966$ | 3,78 | 3,18 |
| $f(C/2, 2C) = 0{,}908$ | 4,13 | 2,77 |

$\log KC^2_{mediu} = 2{,}93$; $\log K = 11{,}37$

Metoda Job aplicată la soluții neechimolare de reactiv și azotat mercuric, permite determinarea constantei de stabilitate a echilibrului (18). În tabelul 4 se prezintă datele experimentale și valorile constantei de stabilitate calculate prin metoda Job.

Metoda Klausen se bazează pe variația absorbțiilor optice ale unor soluții ce conțin mercurul și reactivul în raportul stoechiometric în care se găsesc în complex, în funcție de diluția acestora. Datele experimentale obținute, prezentate în formă corespunzătoare se compară cu datele teoretice determinate cu ajutorul unui calculator electronic. În tabelul 5 se prezintă datele experimentale, iar în tabelul 6 valorile log $KC^2$ determinate grafic din reprezentarea $f(C/q,C)$ — log $KC^2$ ($q$ are valori întregi între 2 și 10). $C$, este suma concentrațiilor reactivului și mercurului, iar $f(C/q, C)$, raportul absorbțiilor optice ale unor soluții de concentrație $C/q$ și $C$, măsurate în cuve cu grosimea de $ql$ și $l$ cm. Reprezentarea a fost construită pe baza datelor teoretice din lucrarea lui K l a u s e n [16].

Cu valorile $K$, obținute prin metodele Job și Klausen, se pot calcula pe baza ecuației (20) valorile lui log $K_{HgR_2}$ care sînt de 22,86 și respectiv 22,54.

*Determinarea mercurului(II) în prezența altor ioni*

La studiul influenței diferiților ioni asupra determinării mercurului cu reactivul studiat, s-a lucrat conform modului de lucru dat. Cationii s-au utilizat sub formă de azotați sau sulfați, iar anionii ca săruri ale lor cu metalele alcaline. S-a considerat că un ion nu interferă atunci cînd la raportul ion/Hg(II) maxim admis există o eroare relativă la determinarea concentrației de mercur mai mică de 3%. Nu s-au studiat raporturi ion/Hg(II) mai mari de 500.

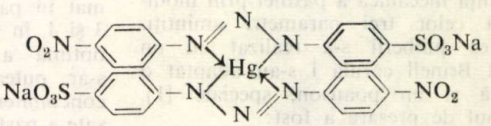
Ionii metalelor alcaline, Be(II), Mg(II), Zn(II), Cd(II), $UO_2$(II), $SO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$, $WO_4^{2-}$, citrat și tartrat nu interferă la raportul ion/Hg(II) de 500. Co(II), Ni(II), Pt(IV), Pb(II) nu interferă pînă la raportul ion/Hg(II) de 150, Cu(II) nu interferă pînă la raportul de 100, Fe(III) și Ca(II) pînă la raportul de 30 și Pd(II) pînă la raportul Pd(II)/Hg(II) = 2.

Ag(I) interferă formînd un complex cu reactivul, interferența lui putînd fi eliminată prin precipitarea prealabilă a acestuia sub formă de AgCl. Ba(II) interferă precipitînd reactivul, datorită grupării sulfonice a acestuia. Mn(II) și Fe(II) interferă. Ionii de $CN^-$, $SCN^-$, $S^{2-}$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ și Sn(II) interferă. Acești ioni interferă practic în toate metodele de determinare a mercurului, fie datorită complexării sau precipitării acestuia, fie datorită reducerii la stare metalică.

## Concluzii

Mercurul(II) formează cu 1-(*p*-nitrofenil), 3-(*p'*-fenilsulfonat de sodiu)-triazen un compus cu raportul de combinare Hg(II)/reactiv de 1/2, solubil în mediu apos. Constanta de formare a complexului, calculată ca medie a rezultatelor obținute prin patru metode este de $10^{22,92}$. Complexul de mercur este stabil în timp și permite determinarea mercurului cu o bună sensibilitate și selectivitate.

Autorii consideră că mercurul(II) formează cu 1-(*p*-nitrofenil), 3-(*p'*-fenilsulfonat de sodiu)-triazen un compus cu următoarea structură:



Această structură este în concordanță cu echilibrele de formare ale compusului reprezentate prin ecuațiile (7) și (18). De asemenea într-o serie de date din literatura de specialitate [19, 20], în care sînt sintetizați și caracterizați complecși ai mercurului(II) cu derivați triazenici cu structură asemănătoare cu a reactivului studiat de autori, se propune același tip de formulă pentru complecșii de mercur obținuți.

Bibliografie


1. SANDELL, E. B., "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience, New York, 1959, p. 621.
2. CHILOV, S., Talanta, **22**, 1975, p. 205.
3. FRIEDEBERG, H., Analyt. Chem., **27**, 1955, p. 305
4. VAŠAK, A. și ŠEDIVEC, V., Collection Czechoslov. Chem. Communs. **15**, 1951, p. 1076.
5. LITMAN, R., WILLIAMS, E. T. și FINSTON, H. L., Analyt. Chem. **49**, 1977, p. 983.
6. GLADISEV, V. P., LEVITZKAYA, C. A. și FILIPOVA, L. M., "Analiticeskaia Khimii Rtutii", Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1974.
7. TSUBOUCHI, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1970, p. 2812.
8. SHIBATA, S., Analyt. Chim. Acta, **25**, 1961, p. 348.
9. HAKKILA, E. A., Waterbury, G. R. Analyt. Chem., **32**, 1960, p. 1340.
10. CHAVANNE, P. și GERONIMI, Cl., Analyt. Chim. Acta, **19**, 1958, p. 442.
11. POPA, GR., DĂNEȚ, A. F. și POPESCU, M., Talanta, **25**, 1978, p. 546.
12. LUKIN, A. M., KARANOVICH, G. G. și PETROVA, G. G., Trudy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Inst. Khim. Reactivov, **23**, 1959, p. 55. Chemical Abstacts, **54**, 1960, 24117.
13. MARONI, P. și CALMON, J. P., Bull. Soc. Chim. France, 1969, p. 519.
14. JOB, P., Ann. Chim. (France), **10**, 1928, p. 113.
15. COLLETER, J. C., Ann. Chim. (France), **59**, 1960, p. 415.
16. KLAUSEN, K. S., Analyt. Chim. Acta, **44**, 1969, p. 377.
17. HIETANEN, S. și SILLÉN, L. G., Acta Chem. Scand. **6**, 1952, p. 747.
18. * * * "Stability Constants of Metal-ion Complexes" complied by SILLÉN, L. G. and MARTELL, A. E., Special Publication No. 17, London, The Chemical Society, Burlington House, W. 1 1964, p. 292 și 526.
19. ERSHOVA, T. V., RUKHADZE, E. G. și TERENTEV, A. P., Zh. Obshch. Khim., **39**, 1969, p. 59.
20. TERENTEV, A. P., ERSHOVA, T. V. și RUKHADZE, E. G., ibid, **36**, 1966, p. 1946.


* * *

# scurte comunicări

VALENTIN MEDELEANU, ANA BIBOLARU, MIRCEA ŞTEFĂNESCU ŞI NICOLAE DOCA

## Influenţa granulaţiei, a liantului şi a presiunii de pastilare asupra rezistenţei mecanice a catalizatorilor

Rezistenţa mecanică a unui catalizator constituie o caracteristică importantă pentru funcţionarea optimă a reactoarelor catalitice, în special a acelora, care au catalizatorul dispus în tuburi. Comportarea la pastilare şi rezistenţa mecanică ulterioară a pastilelor depind foarte mult de compoziţia chimică a pulberilor de catalizator, dar, între anumite limite, aceste proprietăţi mecanice pot fi influenţate prin modificarea presiunii de pastilare, a compoziţiei granulometrice şi a liantului folosit.

În lucrare se prezintă încercările efectuate asupra unei pulberi de catalizator de $ZnO$-$CrO_3$, cu scopul de a se îmbunătăţi rezistenţa mecanică a pastilei prin modificarea celor trei parametri amintiţi. Presarea pulberii s-a realizat cu un aparat Brinell căruia i s-au adaptat o matriţă şi un poanson, speciale [1]. Regimul de presare a fost:

— compactarea I $440 \cdot 10^5$ N/m²
— compactarea II $875 \cdot 10^5$ N/m²
— compactarea III $1750 \cdot 10^5$ N/m²
— presarea finală $2620 \cdot 10^5$ N/m²

Rezistenţa la compresiune s-a determinat cu ajutorul unei microprese manuale şi al unui dinamometru etalon cu o precizie de 0,1%.

Avînd în vedere unele referiri din literatură [2], s-a urmărit compoziţia granulometrică a pulberii de catalizator pentru dimensiuni de particule sub 0,3 mm. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

COMPOZIŢIA GRANULOMETRICĂ A PULBERII DE CATALIZATOR, %

| Mărimea granulelor, mm | Pulberea iniţială | După separarea granulaţiei > 0,3 mm |
|---|---|---|
| > 0,08 | 72,1 | 53,0 |
| 0,08—0,056 | 12,7 | 20,1 |
| < 0,056 | 15,2 | 26,9 |

### Influenţa granulaţiei

Folosind ca liant 2% grafit, s-au presat pastile, la $2620 \cdot 10^5$ N/m², cu pulberi separate granulometric şi cu pulberea iniţială. Valorile medii ale rezistenţei la compresiune sînt redate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

VALORILE MEDII ALE REZISTENŢEI LA COMPRESIUNE, PENTRU DIFERITELE FRACŢIUNI GRANULOMETRICE

| Nr. probei | Mărimea granulelor, mm | Rezistenţa $\times 10^{-5}$ N/m² |
|---|---|---|
| 1 | < 0,056 | 148 |
| 2 | 0,056—0,08 | 165 |
| 3 | > 0,08 | 178 |
| 4 | pulbere iniţială | 200 |

**Tabelul 3**

REZISTENŢA LA COMPRESIUNE A PASTILELOR CU COMPOZIŢIE GRANULOMETRICĂ DIFERITĂ

| Nr. probei | Compoziţie granulometrică, % gr. | | | Rezistenţa medie $\times 10^{-5}$N/m² |
|---|---|---|---|---|
| | 0,3—0,08 | 0,08—0,056 | < 0,056 | |
| 5 | 60 | 10 | 30 | 235 |
| 6 | 50 | 25 | 25 | 284 |
| 7 | 50 | 20 | 30 | 270 |

Probele 1 şi 2, prin rupere, s-au transformat în particule mari, pe cînd probele 3 şi 4, în pulbere. Deci, printr-o alegere optimă a compoziţiei granulometrice s-ar putea mări rezistenţa mecanică, concomitent cu evitarea sfărîmării avansate a pastilei la rupere.

În tabelul 3 se prezintă rezistenţa la compresiune a unor pastile realizate cu diferite proporţii de fracţiuni granulometrice. La toate trei probele, prin sfărîmare s-au format granule mari.

### Influenţa liantului

*Grafitul*, în proporţie de 2%, a fost folosit la pastilarea probelor prezentate anterior.

*Amidonul*, adăugat în proporţie de 5% sub forma unei paste apoase, a produs aglomerări dure după uscare, şi calitatea lierii a fost departe de un minim acceptabil.

*Poliacetatul de vinil* (două sorturi diferind prin gradul de polimerizare) în proporţie de 5% gr, s-a dizolvat în acetonă (soluţie aprox. 10%) şi s-a amestecat cu pulberea de catalizator. Eliminarea solventului s-a făcut pe baie de apă.

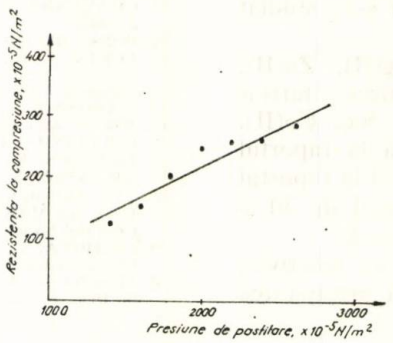



Fig. 1. Influenţa presiunii de pastilare asupra rezistenţei la compresiune a pastilelor de catalizator.

Rezultatul se prezintă în tabelul 4, pentru o presiune de pastilare de $2\,620 \cdot 10^5$ N/m² şi compoziţia granulometrică

**Tabelul 4**

INFLUENŢA LIANTULUI ASUPRA REZISTENŢEI LA COMPRESIUNE

| Nr. probei | Liant | Rezistenţa medie, $\times 10^{-5}$ N/m² |
|---|---|---|
| 6 | 2% grafit | 284 |
| 8 | 5% PAV-1 | 418 |
| 9 | 5% PAV-2 | 465 |

corespunzătoare probei 6. Se remarcă o creştere cu peste 50% a rezistenţei mecanice la probele liate cu poliacetat de vinil.

### Influenţa presiunilor de pastilare

Pe pulberile de compoziţie granulometrică corespunzătoare probei 6, cu 2% grafit drept liant, s-a urmărit influenţa presiunii de pastilare asupra rezistenţei mecanice la compresiune. Regimul de presiuni la pastilare a constat din compactarea I, compactarea II şi presarea la valoarea finală. Rezultatele sînt prezentate în figură, confirmînd dependenţa lineară dintre rezistenţa la compresiune şi presiunea de pastilare.

### Concluzii

Deşi comportarea la pastilare şi rezistenţa mecanică a pastilelor depind, în mod hotărîtor, de compoziţia chimică a pulberii de catalizator, totuşi, între anumite limite, aceste proprietăţi se pot optimiza prin realizarea unei compoziţii granulometrice adecvate, folosirea unui liant corespunzător şi mărirea presiunii de pastilare. Modificarea compoziţiei granulometrice şi mărirea presiunii de pastilare trebuie făcute însă cu rezerva de a nu se înrăutăţi difuziunea internă.

**Bibliografie**

1. OGINO, Y. şi NAKAJIMA, S. J. Catal., **9**, 1967, p. 251.
2. BURZIK, J. şi HABER, J. Bull. Pol. Sci. Acad. Chim., **9**, 1969, p. 231.

* * *

IOAN STOIAN şi RODICA CRĂCIUNEANU

# Metodă pentru titrarea cisteinei

În ultimul timp indicatorii metalocromici îşi găsesc o largă utilizare, atît în titrimetria prin reacţii de precipitare cît şi în complexometrie. Printre indicatorii metalocromici utilizaţi în volumetrie, se semnalează şi ditizona, care formează cu unii cationi (Ag(I), Pb(II), Bi(III), Hg(II), Cd(II), Zn(II) etc.) combinaţii complexe chelate, colorate şi insolubile în apă.

Urmărind extinderea domeniului de aplicabilitate al ditizonei ca indicator metalocromic, autorii s-au axat în cercetările lor pe posibilitatea dozării substanţelor care conţin gruparea —SH, prin titrare cu soluţii de ioni metalici cu care formează compuşi coloraţi diferit şi cu solubilitate diferită decît cei ai ditizonei.

S-a studiat comportarea cisteinei (acidul 1-amino-2-mercaptopropionic) faţă de ionii de Ag(I) ca soluţie titrantă, în prezenţa ditizonatului de amoniu ca indicator.

Cisteina reacţionează cu ionii de Ag(I), formînd un complex greu solubil, de culoare albă.

Ditizonatul de amoniu, obţinut prin dizolvarea ditizonei în soluţie de amoniac, colorat în galben-portocaliu reacţionează cu excesul de ioni de Ag(I), formînd un complex colorat în roşu intens. Atît ditizonatul de amoniu, cît şi cel de argint sînt solubili în alcool izopropilic, care poate dizolva de asemenea şi azotatul de argint [1]. Astfel sfîrşitul titrării este marcat printr-o schimbare bruscă a culorii de la portocaliu, la roşu intens.

**Tabelul 1**

DOZAREA VOLUMETRICĂ A CISTEINEI

| Nr. crt. | Substanţă în probă, mg | Substanţă găsită, mg | Cisteină, % | Eroare faţă de medie | Calcul statistic |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 2,824 | 2,810 | 99,51 | −0,01 | |
| 2. | 3,765 | 3,709 | 98,52 | −1,00 | |
| 3. | 3,765 | 3,810 | 101,20 | +1,68 | |
| 4. | 5,645 | 5,607 | 99,33 | −0,19 | $\bar{X} = 99{,}52$ |
| 5. | 5,645 | 5,620 | 99,56 | +0,13 | $s = 7{,}05 \cdot 10^{-1}$ |
| 6. | 6,589 | 6,519 | 98,95 | −0,74 | $s_{\bar{x}} = 6{,}71 \cdot 10^{-2}$ |
| 7. | 6,589 | 6,574 | 99,78 | +0,26 | $A = 99{,}52 \pm 0{,}14$ |
| 8. | 7,531 | 7,532 | 100,01 | −0,49 | |
| 9. | 8,476 | 8,434 | 99,51 | −0,01 | |
| 10. | 9,414 | 9,330 | 99,11 | −0,41 | |
| 11. | 15,062 | 14,955 | 99,26 | −0,26 | |

## Partea experimentală

Soluţia de azotat de argint $10^{-2}$ M se prepară prin cîntărirea exactă a cantităţii de substanţă corespunzătoare într-un balon cotat, apoi dizolvarea în foarte puţină apă şi diluarea cu alcool izopropilic.

Ditizonatul de amoniu, indicator, se prepară prin dizolvarea a 5 grame ditizonă (difeniltiocarbazonă) în 5 ml soluţie concentrată de amoniac şi diluare la 50 ml cu alcool izopropilic.

*Mod de lucru.* La soluţia apoasă de cisteină care conţine 2—15 mg substanţă, diluată cu 20 ml amestec 1:1 de alcool izopropilic: amoniac concentrat, se adaugă 2 ml indicator şi se titrează cu soluţia de azotat de argint $10^{-2}$ M în alcool izopropilic, pînă la schimbarea culorii de la galben-portocaliu la roşu intens. Se recomandă ca în apropierea punctului de echivalenţă, soluţia să se agite energic după fiecare adăugare de soluţie titrantă. În acest scop se preferă folosirea unui agitator magnetic.

În tabelul 1 se redau o parte din rezultatele exprimentale, precum şi interpretarea lro statistică.

## Concluzii

Studiindu-se posibilitatea folosirii ditizonei ca indicator metalocromic, la dozarea substanţelor cu grupă —SH, s-a elaborat o metodă volumetrică de titrare a cisteinei.

Se foloseşte ca indicator sarea de amoniu a ditizonei, iar ca soluţte titrantă azotul de argint $10^{-2}$M în alcool izopropilic.

Metoda prezintă avantajul unui viraj net de la galben-portocaliu la roşu intens, şi posibilitatea determinării unor cantităţi mici de cisteină (2—15 mg) cu rezultate bune.

**Bibliografie**

1. KUNKEL, R., BUCKLEY, J. şi GORIN, G., Anal. Chem. 31, nr. 6, 1959, p. 1098.

HORST W. LANGFELD şi VICTORIA GEORGESCU

# Sulfoclorurarea selectivă a *o*-nitroclorbenzenului din amestecurile cu izomerul para—

Calea uzuală de obţinere a *o*-nitroclorbenzen-*p*-sulfoclorurii este sulfoclorurarea directă cu acid clorsulfonic a *o*-nitroclorbenzenului [1]. Un impediment îl constituie, însă, dificultatea separării *o*-nitroclorbenzenului din amestecul eutectic cu izomerul para-, motiv pentru care de multe ori se recurge la calea mai ocolită a sulfonării clorbenzenului (care decurge selectiv în poziţia para), urmată de nitrare şi apoi transformare în sulfoclorură [2].

Deşi sulfoclorurarea directă a *p*-nitroclorbenzenului este cunoscută [3], în tehnologia curentă *p*-nitroclorbenzen-*o*-sulfoclorura se obţine prin tratarea cu acid clorsulfonic a acidului *p*-nitroclorbenzen-*o*-sulfonic, rezultat la rîndul lui prin sulfonarea *p*-nitroclorbenzenului [4].

La nitrarea clorbenzenului rezultă de obicei un amestec de circa 65% izomer para-, 36% izomer orto- şi 1% meta. Aproximativ jumătate din cantitatea de izomer para poate fi separat prin răcire, pînă la puţin peste punctul eutectic al amestecului, (14,6°C) şi licuaţie. Izolarea în continuare a componenţilor implică, însă, dificultăţi tehnice caracteristice separării amestecurilor eutectice [5, 7]. Cu alte cuvinte, în timp ce obţinerea *p*-nitroclorbenzenului pur nu ridică probleme deosebite, obţinerea unui *o*-nitroclorbenzen liber de izomer para- este legată de unele greutăţi, surmontabile dar care scumpesc produsul.

Punerea în valoare a unor diferenţe în privinţa reactivităţii poziţiilor de substituţie a celor doi nitroclorbenzeni izomeri, care să permită o reacţie selectivă a izomerului orto- are în acest context o importanţă deosebită, întrucît ar permite utilizarea drept materie primă a unui *o*-nitroclorbenzen mai puţin pur, a cărui separare implică condiţii tehnologice mai puţin severe, deci mai simple.

O analiză comparativă a efectelor de substituent în cei doi nitroclorbenzeni izomeri oferă argumente pentru posibilitatea unei selectivităţi a substituţiei electrofile. Diferenţele dintre reactivitatea nitroclorbenzenilor pot fi puse pe seama influenţei substituentului—Cl, deoarece în ceea ce priveşte grupa—$NO_2$ situaţia este echivalentă în cele două substanţe. Cum substituentul—Cl influenţează reactivitatea nucleului aromatic prin efect inductiv atrăgător şi efect mezomer donor de electroni, ultimul predominînd, rezultatul este o creştere a densităţii de electroni în poziţiile orto- şi para, şi anume mai mult în para [6]. În *o*-nitroclorbenzen este liberă poziţia para, pe cînd în *p*-nitroclorbenzen este disponibilă, pentru o eventuală substituţie electrofilă, poziţia orto. Este totodată de aşteptat ca la substituirea poziţiei orto din *p*-nitroclorbenzen să intervină un efect de împiedicare sterică [6] datorită apropierii de—Cl. Diferenţele de reactivitate nu pot fi, însă, prea mari, deoarece grupa nitro dezactivează nucleul, iar activarea produsă de substituentul —Cl este mică, datorită efectului inductiv atrăgător de electroni deosebit de pronunţat.

Pentru efectul substituentului Cl, dovada cea mai concludentă o constituie însăşi proporţia izomerilor rezultaţi la nitrare. Pentru diferenţele din reactivitatea celor doi nitroclorbenzeni izomeri pot servi drept argument condiţiile aplicate pentru obţinerea la scară tehnică a acizilor *o*-nitroclorbenzen-*p*-sulfonic [8] şi *p*-nitro-clorbenzen-*o*-sulfonic [9]. Deşi regimul termic este asemănător, în primul caz se sulfonează cu oleum 24%, pe cînd în cel de-al doilea se recurge la un agent ceva mai energic: amestec de oleum 24 şi 65%, în proporţie de circa 5: 1. La sulfoclorurare diferenţa este şi mai evidentă: *o*-nitroclorbenzen-*p*-sulfoclorura se obţine tratînd 1 mol *o*-nitroclorbenzen cu aproximativ 6 moli acid clorsulfonic [1], pe cînd *p*-nitroclorbenzen-*o*-sulfoclorura se obţine din acidul sulfonic corespunzător cu 9,4 moli acid clorsulfonic [4].

Pornind de la aceste premise, s-a încercat sulfoclorurarea directă a *o*-nitroclorbenzenului brut impurificat cu izomer para, constatîndu-se că reacţia poate fi realizată selectiv dacă se lucrează în condiţii apropiate de condiţiile cunoscute de obţinere a *o*-nitroclorbenzen-*p*-sulfoclorurii [10]. Reacţia este aplicabilă unor amestecuri de izomeri orto/para, care pot ajunge pînă la compoziţii apropiate de cea a amestecurilor eutectice (30% izomer para). Produsul poate fi folosit în sinteza *o*-aminofenol-*p*-sulfonamidei, utilizată la rîndul ei la fabricarea coloranţilor metal-complecşi. *p*-Nitroclorbenzenul se regăseşte în masa finală de la sulfoclorurare parţial nemodificat, parţial sub forma acidului *o*-sulfonic. Acidul sulfonic rămîne în soluţia apoasă acidă de la precipitarea sulfoclorurii prin diluarea masei de reacţie cu apă şi gheaţă şi se separă prin filtrare. *p*-Nitroclorbenzenul însoţeşte sulfoclorura pînă în faza de hidroliză alcalină a clorului, cînd se antrenează cu vapori de apă şi poate fi recuperat într-o instalaţie adecvată.

**Bibliografie**


1. * * * BIOS Final Report 1153, p. 39.
2. LANGFELD, H. W., ROBU C., Tehnologia fabricării coloranţilor, lacurilor şi vopselelor, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977, p. 28, 33.
3. * * * Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, vol. IX., ed. Georg Thieme, Stuttgart, 1955, p. 574.
4. * * * BIOS Final Report 1153, p. 217.
5. * * * BIOS Final Report 1144, p. 19/24; 986, p. 99/100.
6. NENIŢESCU, C. D., Chimie organică, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, II, 1974, p. 38.
7. * * * Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. XII, ed. Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1960, p. 787—88, 798.
8. * * * BIOS Final Report 1153, p. 184.
9. * * * BIOS Final Report 1156, p. 227.
10. LANGFELD, H. W., HAGER A. M., HORGA-GEORGESCU, V., Brevet R.S.R. 67451.


* * *

# noutăți pe meridiane

## · conjunctură economică

**Tendințe în producția de anhidridă ftalică**

În țările vest-europene, la sfîrșitul anului 1977, capacitatea de producție instalată de anhidridă ftalică a atins 1,09 mil.t/an dintre care 100 0000 t/an pe bază de ortoxilen și 90 000 t/an pe bază de naftalină. Instalațiile pe bază de naftalină sînt vechi și, pe măsura trecerii anilor, acestea urmează să fie dezafectate, fiind tot mai neeconomice.

Progresele realizate în ultimii ani în domeniul catalizatorilor destinați oxidării ortoxilenului permit sporirea capacităților de producție ale instalațiilor existente cu 20—30%, cu investiții mici. Cu noii catalizatori, în aceleași instalații, pentru obținerea unui spor de producție se folosește o concentrație mai mare de ortoxilen în amestecul de gaze supuse oxidării și în compensație se folosește o cantitate mai mică de aer, ceea ce duce și la o reducere a consumului de energie electrică la suflantele de introducere a aerului.

Conform unor estimări recente, se apreciază că pînă în anii 1981—1982 în toate instalațiile de anhidridă ftalică pe bază de ortoxilen existente în țările vest-europene se vor înlocui actualii catalizatori cu cei noi și se vor face amenajările necesare în restul instalației, astfel încît capacitatea totală de producție să atingă 1,2 mil./t, fără să fie necesare noi instalații. În ceea ce privește instalațiile de anhidridă ftalică pe bază de naftalină, se estimează că majoritatea lor va fi dezafectată pînă în anul 1982, în anul 1978 fiind închise trei astfel de instalații.

În tabelul 1 se indică, în mii t/an, capacitățile de producție vest-europene la sfîrșitul anului 1977.

**Tabelul 1**

| Țara | Numărul instalațiilor | Pe bază de | | Total | Gradul de utilizare |
|---|---|---|---|---|---|
| | | ortoxilen | naftalină | | |
| Belgia | 2 | 55 | 6 | 61 | 66 |
| R. F. Germania | 5 | 303 | 27 | 330 | 74 |
| Finlanda | 1 | 17 | — | 17 | 71 |
| Franța | 3 | 106 | 36 | 142 | 60 |
| Anglia | 3 | 135 | 7 | 142 | 70 |
| Italia | 6 | 240 | 2 | 242 | 60 |
| Austria | 1 | 48 | 8 | 56 | 79 |
| Suedia | 1 | 15 | — | 15 | 17 |
| Elveția | 1 | — | 4 | 4 | 75 |
| Spania | 4 | 81 | — | 81 | 63 |
| TOTAL... | 27 | 1000 | 90 | 1090 | 68 |

Din examinarea acestui tabel rezultă că, în anul 1977, gradul mediu de utilizare al capacităților instalate nu a depășit 68%. Evoluția consumului de anhidridă ftalică în țările menționate, în perioada 1977—1985, este indicată în tabelul 2 (mii t):

**Tabelul 2**

| Țara | 1977 | 1980 | 1985 | Indice de creștere mediu anual, % |
|---|---|---|---|---|
| Belgia | 30,2 | 33,4 | 44,3 | 4 |
| R. F. Germania | 135,6 | 151,5 | 175,5 | 3 |
| Finlanda | 2,6 | 2,9 | 3,6 | 4 |
| Franța | 60,1 | 65,7 | 76,1 | 3 |
| Anglia | 42,9 | 48,3 | 58,1 | 4 |
| Italia | 66,0 | 74,2 | 90,3 | 4 |
| Austria | 18,2 | 21,1 | 27,8 | 5 |
| Suedia | 6,0 | 6,6 | 7,6 | 3 |
| Elveția | 1,4 | 1,5 | 1,8 | 3 |
| Spania | 21,8 | 25,2 | 32,1 | 5 |

Se menționează faptul că, la nivelul anului 1977, diferența dintre consumul indicat în tabelul 2 și producția rezultată din tabelul 1, prin înmulțirea capacității de producție instalate cu gradul de utilizare a capacităților de producție, reprezintă exportul.

În afară de plastifianți, care constituie consumatorul cu ponderea cea mai mare în consumul total de anhidridă ftalică, poliesterii nesaturați încep să devină un consumator tot mai important, producția acestora crescînd în perioada 1968—1973 cu un indice mediu anual de 15% în țările vest-europene. În anii 1974—1975, producția acestora s-a mărit în urma ridicării prețului țițeiului, iar în prezent se manifestă o nouă tendință de creștere. Conform unor estimări recente, consumul de poliesteri nesaturați în țările vest-europene va spori de la 405 mii t în anul 1976 la 597 mii t în anul 1980 și, respectiv, la 960 mii t în anul 1985, marcînd un indice mediu anual de creștere de 10% pentru intreaga perioadă.

Pînă în anul 1985 consumul de anhidridă ftalică pentru rășini alchidice se apreciază că va spori anual cu 3%, iar pentru rășini sintetice cu 5%.

Pe ansamblul țărilor vest-europene, consumul total de anhidridă ftalică se apreciază că va spori de la 650 000 t în anul 1977 la 734 000 t în anul 1980 și, respectiv la 898 000 t în anul 1985, ceea ce reprezintă un indice mediu anual de creștere de 4,2%, consum care va reprezenta în anul 1985 circa 75% din capacitatea nominală a instalațiilor existente. Întrucît se apreciază că exportul de anhidridă ftalică în alte țări decît cele analizate se va menține în anul 1985 la nivelul anului 1977, gradul de utilizare a capacităților de producție existente modernizate prin folosirea de noi catalizatori, va atinge 82%, fără realizarea unor noi instalații.

Desigur, dezvoltarea în continuare a producției de anhidridă ftalică este condiționată și de prețul care se poate obține la acest produs. Pentru moment, pe piața vest-europeană anhidrida ftalică se vinde cu 400—440 dolari/t, în timp ce în S.U.A. se vinde cu 550 dolari/t. În ceea ce privește prețul de export al anhidridei ftalice în țările vest-europene, acesta nu depășește 370 dolari/t fob, preț care nu asigură acoperirea cheltuielilor, astfel că se apreciază că, în scurt timp, prețul de export al anhidridei ftalice va crește.

* * *

# tehnico-științifice

## Un nou procedeu pentru obținerea de proteine monocelulare

Lipsa tot mai acută pe plan mondial de proteine necesare furajării animalelor și păsărilor a generat în ultimii ani în țările industrializate o intensă activitate de cercetare.

Pe această linie s-au elaborat procedee pentru obținerea de proteine monocelulare din fracțiuni petroliere, din *n*-parafine și din metanol.

În ceea ce privește materia primă necesară obținerii proteinelor monocelulare, consumul specific /kg de proteină și costul acesteia /kg proteină sînt indicate în tabelul 2, în mărci vest-germane, în prețuri 1977.

Din examinarea acestui tabel rezultă că costul materiei prime de bază este mai redus în cazul folosirii metanolului decît în cazul folosirii *n*-parafinelor sau a etanolului, datorită creșterii rapide a prețurilor produselor petroliere din ultimii ani.

**Tabelul 1**

| g/100 g proteine brute | Proteine monocelulare | | Făină de pește 66% | Făină de soia | |
|---|---|---|---|---|---|
| | din bacterii 80% | din drojdii 61 % | | 45% | 50% |
| Alanină | 5,0 | 4,3 | 4,2 | 2,0 | 2,2 |
| Arginină | 3,2 | 4,0 | 3,7 | 3,3 | 3,6 |
| Acid asparaginic | 7,5 | 4,9 | 6,2 | 5,5 | 6,0 |
| Acid glutamic | 8,0 | 7,8 | 8,9 | 8,6 | 9,4 |
| Glicină | 4,1 | 2,9 | 3,9 | 1,9 | 2,1 |
| Histidină | 1,5 | 1,1 | 1,5 | 1,1 | 1,3 |
| Izoleucină | 3,2 | 2,4 | 3,2 | 2,2 | 2,5 |
| Leucină | 5,9 | 4,0 | 5,0 | 3,3 | 3,8 |
| Fenilalanină | 2,9 | 2,4 | 2,9 | 2,2 | 2,5 |
| Prolină | 2,0 | 1,9 | 2,9 | 2,5 | 2,8 |
| Serină | 2,7 | 3,1 | 3,0 | 2,6 | 2,8 |
| Treonină | 3,2 | 2,8 | 3,0 | 1,9 | 2,1 |
| Triptofan | 0,8 | 0,5 | 0,9 | 0,6 | 0,7 |
| Tirosină | 2,2 | 2,0 | 2,3 | 1,6 | 1,8 |
| Valină | 4,4 | 3,2 | 3,7 | 2,3 | 2,5 |
| Cistină + metionină | 2,3 | 1,5 | 2,6 | 1,2 | 1,4 |
| Lisină | 5,2 | 4,1 | 4,9 | 2,8 | 3,1 |

Concernele Hoechst și Uhde au colaborat la elaborarea unui nou procedeu pentru obținerea de proteine monocelulare din metanol, cu ajutorul unor bacterii.

În tabelul 1 se indică conținutul în aminoacizi exprimat în g la 100 g proteină brută, pentru proteinele monocelulare obținute cu ajutorul bacteriilor din metanol, comparativ cu cel din drojdii, făină de pește și făină de soia, ultimul fiind produsul cel mai larg utilizat în prezent ca adaos proteic în furajarea animalelor. Făina de pește tinde să fie din ce în ce mai puțin utilizată și numai în proporție de maximum 7% în furaje, datorită faptului că conține unele amine biogene, care imprimă un miros de pește atît cărnii, cît și mezelurilor preparate din aceasta, situație ce conduce la refuzul consumatorilor de a le achiziționa.

Din examinarea acestui tabel, rezultă că, în comparație cu făina de soia, proteinele monocelulare din bacterii au un conținut superior de metionină și lisină. Ele conțin, de asemenea, vitaminele $B_{12}$, $D_3$ și E care le conferă o activitate nutritivă superioară. De asemenea, ele pot fi folosite în proporții mai mari în furaje și pot fi amestecate cu săruri minerale fără să se altereze.

Astfel, în timp ce prețul metanolului a evoluat de la 115 mărci vest-germane /t în anul 1972 la 230 mărci vest-germane /t în anul 1978, iar cel al gazului metan de

**Tabelul 2**

| | kg substrat / kg proteină | Preț/kg substrat | Preț/kg proteină |
|---|---|---|---|
| Metan | 1,36 | 0,35 | 0,476 |
| Metanol | 2,36 | 0,20 | 0,472 |
| *n*-parafine | 1,56 | 0,78 | 1,218 |
| Etanol | 2,46 | 0,75 | 1,845 |
| Leșii bisulfitice | 4,95 | — | — |
| Melasă | 3,75 | 0,128 | 0,48 |

la 240 mărci vest-germane /t în anul 1972, la 508 mărci vest-germane /t în anul 1978, prețul țițeiului a crescut în aceeași perioadă de la 72,2 la 210,75 mărci vest-germane/t, iar pentru *n*-parafine de la 320 la 780 mărci vest-germane /t.

Pentru a se înțelege mai bine importanța problemei proteinelor monocelulare, trebuie arătat că, pe baza unor studii recente, necesarul de proteine furajere pentru o alimentație normală este de 100 kg/locuitor, ceea ce duce la un necesar mediu de 500 mil. t proteine furajere anual. Or, producția mondială de proteine furajere de origină vegetală și animală nu depășește 75 mil. t, situație în care trebuie realizate prin biosinteză circa 425 mil. t proteine monocelulare pentru acoperirea necesarului mondial. La nivelul anului 1974, la o producție mondială de energie primară de 8,8 mrd./t combustibil convențional și la o populație de 4,03 mrd./locuitori, cantitatea de materii prime necesare ca substrat pentru asigurarea unei producții de proteine monocelulare de 100 kg/locuitor reprezintă 0,4 mrd. t combustibil convențional, iar dacă la aceasta se adaugă și energia necesară fabricării proteinelor monocelulare, cantitatea totală de energie primară necesară este de 2 mrd./t combustibil convențional, ceea ce reprezintă circa 22% din producția mondială de energie primară a acelui an.

Procesul de fermentație a metanolului pus la punct de către companiile Hoechst și Uhde folosește ca sursă de azot amoniacul, ca sursă de fosfor acidul fosforic, iar ca sursă de carbon metanolul. Procesul de fermentație este continuu și decurge într-un fermentator vertical care este echipat cu o virolă interioară concentrică, care asigură recirculația masei de fermentație cu ajutorul aerului introdus central pe la partea inferioară.

Mediul nutritiv folosit conține, în afară de metanol care se introduce continuu pe măsură ce se consumă, următoarele substanțe:

- acid fosforic 75% tehnic pur 0,2%
- sulfat de potasiu tehnic pur 0,117%
- sulfat de magneziu cristalizat tehnic pur 0,08%
- sulfat feros cristalizat tehnic pur 0,03%
- sulfat de sodiu tehnic pur 0,024%
- microelemente tehnic pur 0,0001%
- amoniac 25% tehnic pur 0,3%

Condițiile de lucru în timpul procesului de fermentație sînt următoarele:

- *p*H, 6,5–7,5;
- temperatura, 40°C;
- conținutul mediu de metanol, 100 100 p.p.m.;
- durata de dublare a biomasei, 3 h;
- conținutul masei de fermentație în microorganisme, 15 g/l;
- productivitatea, 5 g proteine /l de fermentație, h;
- consumul de substrat 0,4–0,5 kg/kg de proteine monocelulare;
- consumul de oxigen 2,1–1,9 kg/kg de proteine monocelulare;
- căldura de fermentație, 30 000 kJ/kg de proteine monocelulare.

Trebuie menționat faptul că, în comparație cu antibioticele rezultate prin biosinteză, consumurile de utilități și de aer

sînt mult mai mari. Astfel, în timp ce în cazul antibioticelor consumul de energie pentru răcire este în medie de 40 000 kJ/m³ fermentator/h, în cazul proteinelor monocelulare acesta este de 150 000 kJ/m³ fermentator/h, iar consumul de aer crește de la 30 m³/m³ fermentator/h în cazul antibioticelor la 90 m³/m³ fermentator/h la proteinele monocelulare.

Date fiind consumurile energetice mari, s-au studiat și experimentat tipuri constructive noi de fermentatoare în care puterea instalată pentru amestecarea și introducerea aerului a fost scăzută succesiv de la 11 kW/m³ fermentator pînă la 2,5 kW/m³, pentru a face mai eficient procedeul elaborat și mai competitiv produsul rezultat.

În procesul continuu de fermentație la un interval de trei ore, masa de fermentație este trecută printr-un separator în care are loc o concentrare a masei celulare de la 15 la 60 g/l și apoi printr-o centrifugă decantoare de unde este separată o masă cu 300 g/l. Masa celulară este supusă apoi unui proces de uscare. Pentru o instalație de proteine monocelulare cu o capacitate de producție de 100 000 t/an, sînt necesare următoarele materii prime și utilități:

- metanol 25 000 kg/h
- amoniac soluție 25% 8000 kg/h
- acid fosforic 70% 1500 kg/h
- acid sulfuric 94% 40 kg/h
- hidroxid de potasiu 38% 1000 kg/h
- sulfat de zinc cristalizat 6 kg/h
- sulfat de magneziu cristalizat 100 kg/h
- energie electrică (380 V/6000 V/ 50 Hz) 25000 kW/h
- gaze naturale (31 401 kJ/m³) 10 000 Nm³/h
- abur (4 at) 45 000 kg/h
- apă de proces (medie) 90 m³/h
- apă de proces (maxim) 150 m³/h
- apă de răcire (15°C) 20 000 m³/h
- apă de răcire (24°C) 1100 m³/h
- aer comprimat (6 at) 150 m³/h
- aer instrumental (6 at) 1000 Nm³/h

Consumul mare de energie se datorește în special următoarelor faze mari consumatoare: sterilizarea (150°C), comprimarea aerului necesar fermentației, separării masei celulare și procesului de uscare. Structura costurilor /t de proteine monocelulare este următoarea:

- metanol 50%
- amoniac, acid fosforic, săruri 12,5%
- energia electrică 10%
- apă 1,6%
- cheltuieli de întreținere 15,2%
- abur 2,6%
- manoperă 2,5%
- gaze naturale 0,4%
- alte cheltuieli 5,2%

Costul unei instalații de 100 000 t/an este apreciat la circa 135 mil.mărci vest-germane.

Costul tonei de proteine este determinat în ultimă analiză de costul metanolului, care ocupă o pondere de 50% în prețul de cost al proteinelor monocelulare.

Astfel, dacă metanolul costă 200 mărci/t, proteinele monocelulare revin la 472 mărci/t. Dacă prețul metanolului crește la 300 mărci/t, prețul proteinelor monocelulare crește la 560 mărci/t, iar dacă metanolul costă 260 mărci/t, costul tonei de proteine monocelulare revine la 520 mărci/t.

Trebuie menționat faptul că o astfel de analiză nu poate fi făcută corect decît în condițiile concrete ale amplasamentului ales, de posibilitatea obținerii unui metanol ieftin din gaze naturale și de obținerea unei energii electrice ieftine, știut fiind faptul că aceste două elemente au împreună o pondere de 60% din costul total al tonei de proteine monocelulare.

## Unele aspecte privind poluarea atmosferei cu bioxid de sulf

În majoritatea țărilor industrializate, în ultimii zece ani organele de specialitate care se preocupă de protecția mediului ambiant au acordat o atenție deosebită cantităților de sulf mereu în creștere, din atmosferă, în mod special sub formă de bioxid de sulf. Acestea, provin în principal din arderea cărbunilor și a combustibililor lichizi rezultați din țițeiuri sulfuroase, precum și din prăjirea sulfurilor în fabricarea acidului sulfuric și în metalurgia metalelor neferoase. În zonele urbane, aglomerate, poluarea atmosferei cu bioxid de sulf s-a dovedit a provoca prejudicii atît plantelor, cît și animalelor.

Efectele poluante ale bioxidului de sulf din straturile joase ale atmosferei ca atare, sau, în cazul unei atmosfere suprasaturate cu vapori de apă, sub formă de acid sulfuric au adus mari neajunsuri în unele localități din S.U.A., cum ar fi, de pildă, în Los Angeles, precum și în Italia, unde majoritatea monumentelor de artă din marmură au fost atacate. Acest fapt a generat numeroase proteste și măsuri severe de limitare a emisiunilor de bioxid de sulf din termocentrale și din metalurgia neferoasă.

În prezent, însă, un număr tot mai mare de specialiști apreciază că la luarea deciziei de reducere a emisiunilor de bioxid de sulf în atmosferă nu s-a acordat o suficientă atenție efectelor binefăcătoare pe care le are pentru agricultură bioxidul de sulf din atmosferă.

Într-un studiu dat publicității în anul 1978 de către Institutul de sulf din Washington cu privire la efectele pe care le are bioxidul de sulf în atmosferă rezultă că prezența acestuia este mult mai eficientă pentru culturi, decît lipsa lui pentru agricultură. În acest sens, se precizează că în S.U.A. în urma măsurilor de prevenire a poluării mediului înconjurător, prin reducerea emisiunilor de bioxid de sulf, pentru obținerea în agricultură a unor recolte echivalente cu cele obținute înainte de luarea acestor măsuri, trebuie administrat sulful sub formă de îngrășămînt. În multe soluri din lume care au un conținut propriu de sulf suficient pentru producția de cereale, acesta poate proveni fie din descompunerea substanțelor organice, fie din ionii sulfați existenți în sol, fie din reziduuri miniere sau din pirite. Există însă multe soluri în care sulful trebuie introdus fie sub formă de superfosfat, fie sub formă de sulf elementar, singur sau în amestec cu pesticide.

În general, în studiul menționat se subliniază că pînă acum specialiștii nu au dat atenția cuvenită sulfului ca element nutritiv esențial pentru sinteza proteinelor, dezvoltarea producției mondiale de îngrășăminte axîndu-se numai pe azot, fosfor și potasiu, iar sortimentele realizate în ultimele două decenii, cu concentrații cît mai mari în cele trei elemente nutritive, au devenit tot mai sărace în sulf. Superfosfatul are în ultimul timp o pondere tot mai mică în producția mondială de îngrășăminte fosfatice, iar sulful folosit în trecut ca pesticid, este înlocuit cu compuși organici. În aceste condiții, atît în S.U.A., cît și în alte țări solul sărăcește continuu în sulf.

Paralel, ca urmare a măsurilor privind reducerea emisiunilor de bioxid de sulf, și concentrația acestuia în atmosferă s-a redus, plantele nemaiputîndu-se alimenta numai pe această cale.

Înlocuirea bioxidului de sulf absorbit de plante din atmosferă cu sulf elementar administrat în sol ca îngrășămînt este, desigur, o formă costisitoare pentru agricultură, după cum costisitoare sînt și măsurile de reducere a emisiunilor de bioxid de sulf.

Din cele menționate rezultă necesitatea reexaminării acestui studiu privind calitatea aerului, pe linia creșterii limitei actuale admisibile de bioxid de sulf, astfel încît să nu mai fie necesară administrarea de sulf în sol. Pe de altă parte, este necesar ca unitățile industriale care produc astfel de emisiuni să găsească soluții pentru a nu le elimina în concentrații care să dăuneze atît omului, cît și naturii. Desigur, problema ridicată de acest studiu se află încă departe de a fi definitiv soluționată. Se pare totuși că între emisiunile de bioxid de sulf din atmosfera zonelor industrializate și agricultura acestora s-a creat un echilibru ecologic nou, care prin reducerea emisiunilor de bioxid de sulf începe să se strice. Studiul respectiv are cel puțin calitatea că a tras un semnal de alarmă asupra a două aspecte deosebit de importante pentru omenire, și anume, în ceea ce privește producția de cereale și calitatea aerului pe care îl respirăm. Problema va fi probabil multă vreme controversată, pînă cînd se vor găsi soluții tehnologice economice care să permită diminuarea unor emisiuni de bioxid de sulf în atmosferă, astfel încît să nu se deterioreze calitatea mediului înconjurător în zonele de emisiune, și în același timp să nu mai fie necesară pentru agricultură administrarea unui nou și totodată foarte vechi element nutritiv și anume sulful.

## Un nou procedeu de fabricare a etilenglicoltereftalatului

Societățile Hercofina și Hoechst au verificat la scară industrială un nou procedeu de fabricare a etilenglicoltereftalatului (EGT).

Experimentările au fost efectuate în instalația industrială de dimetiltereftalat de la Spartanburg — Carolina de Sud. Procedeul lucrează în flux continuu și este conceput și proiectat să înlocuiască metoda discontinuă de conversie a dimetiltereftalatului în etilenglicoltereftalat.

## Recuperarea caprolactamei

Societatea Zimmer a realizat o instalație de recuperare a caprolactamei, capabilă să producă 20 t/zi, pe care a montat-o la Gorzow, cea mai mare platformă pentru fabricarea poliamidei din R.P.Polonă.

Aceasta separă lactama și oligomerii din extractul apos de la cele șase fabrici de poliamidă și le prelucrează la lactamă, cu un randament global de 90%. Lactama recuperată se reutilizează apoi pentru producerea poliamidei.

Societatea Davy International a răspuns de construcție și de asistența tehnică la punerea în funcțiune.

## Procedeu de tratare a deșeurilor

Societatea engleză Evers and Associates a pus la punct un procedeu de tratare a deșeurilor animale și a celor organice concentrate și de tansformare a lor în îngrășăminte, care-și autoproduce energia necesară.

Sistemul, denumit Anox, se bazează pe o combinație între digestia anaerobă și oxidarea catalitică, în prima fază producîndu-se suficient metan care să acopere necesarul pentru întregul proces. Șlamul rezultat este convertit într-un îngrășămînt solid, ce conține 6,8% N, 6% $P_2O_2$ și 1,5% $K_2O$.

Se afirmă că toate subprodusele rezultate din proces sînt reutilizabile sau vandabile.

În Franța este în funcțiune o instalație care tratează zilnic 120 $m^3$ deșeuri animale, care a costat 30 000 lire.

## Noi medicamente

Societatea niponă Upjohn Research Laboratorils a studiat și a pus la punct un grup nou de compuși stabili, similari prostaciclinei, care s-au dovedit a fi eficace în tratarea hipertensiunii, a bolilor de inimă sau a altor boli cardiovasculare. Prostaciclina naturală, folosită ca medicament, prezintă un dezavantaj major, și anume s-a dovedit a fi instabilă. Noile substanțe stabile ajută extinderea folosirii acestui grup de medicamente.

De asemenea, firma suedeză de medicamente Astra a pus la punct fabricarea unui medicament injectabil, folosit tot în tratamentul bolilor cardiovasculare. Se afirmă că acesta întărește mușchiul cardiac, fără a influența pulsul inimii. Experimentările efectuate în cazul insuficienței cardiace au dus la rezultate „excepțional de bune".

## Gazificarea cărbunilor va deveni economică?

La conferința Societății americane de chimie, din anul 1978 specialiștii de la două mari societăți, și anume Hydrocarbon Research și Oak Ridge National Laboratory, au afirmat că într-un viitor apropiat gazificarea cărbunilor va deveni industrializabilă din punct de vedere economic.

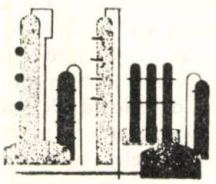
Prima companie a arătat că procesul său de hidrolichefiere se află într-un stadiu avansat, în acest an urmînd să intre în funcțiune o instalație industrială experimentală care să prelucreze zilnic 600 t cărbune și să producă 2 500 barili combustibil. Pentru extragerea combustibilului lichid se utilizează un anume catalizator. Procedeul a fost testat pe 14 tipuri de cărbune.

Produsul finit sintetic se poate utiliza direct la rafinării.

Cealaltă societate, Oak Ridge, utilizează un sistem de injecție cu oxigen, care permite obținerea unui gaz de sinteză cu proprietățile similare celui ale gazului natural.

Se estimează un cost de 2,28 — 3,81 dolari/mil BTU, ținînd seamă de prețurile de la începutul anului 1978.

Din discuțiile purtate la conferință, a reieșit că producătorii de combustibil sintetic sînt mai optimiști decît consumatorii.



# • cooperare - dezvoltare

Societatea franceză Krebs a semnat un contract de colaborare cu societatea turcă Soda Sanayii privind dezvoltarea capacităţii de producţie a instalaţiei de sodă calcinată de la Mersin. Investiţiile totale se ridică la 400 mil. franci francezi. Fabrica iniţială, cu o capacitate anuală de 150 000 t, a fost construită tot de Krebs, în colaborare cu Polimex—Cekop R.P. Polonă. Capacitatea instalaţiei va ajunge la 330 000 t/an şi este prevăzută a se realiza pînă la sfîrşitul anului 1980. O parte din utilaje vor fi livrate de R.D. Germană. De asemenea, societatea Krebs mai montează în această ţară şi alte fabrici. Astfel, în colaborare cu Rhône Poulenc, construieşte la Aliaga o fabrică de anhidridă ftalică în valoare de 18 mil. dolari.

★

În cadrul programului său de investiţii, societatea vest-germană BASF îşi va dubla la 400 000 t/an producţia de acid formic de pe platforma de la Ludwigshafen. Noua instalaţie va fi gata la sfîrşitul anului 1980 şi va lucra după procedeul BASF. Produsul finit se va utiliza în industria textilă şi în tăbăcărie, la însilozarea hranei animalelor, la fabricarea cauciucului, a substanţelor pentru protecţia plantelor şi în industria farmaceutică.

★

Societatea vest-germană Uhde a semnat un contract cu organizaţia Techmashimport din U.R.S.S., în valoare de 200 mil. D.M., privind construirea unei instalaţii de poliester cu o capacitate anuală de 70 000 t. Conform obligaţiilor contractuale firma Uhde va răspunde de inginerie, livrarea de utilaje, precum şi de asistenţa tehnică la construcţie şi punere în funcţiune.
Fabrica va lucra după procedeul Hoechst şi va fi gata la sfîrşitul anului 1981.

★

În India, la Ankleshwar, statul Gujarat, a început construirea primei instalaţii care va produce glioxal şi carboximetilceluloză. Pentru realizarea acestui proiect sînt necesare investiţii de 14,5 mil. Rs. Fabrica va produce anual 1 500 t carboximetilceluloză şi 900 t glioxal soluţie 40%, aplicînd un procedeu pus la punct de Laboratorul regional de cercetări de la Hyderabad.
În prezent, întregul necesar, în valoare de 7 mil. Rs/an, se asigură din import.

★

Au fost publicate noi date în legătură cu proiectul Eleome privind construirea complexului petrochimic de la Krioneri — Grecia. În prima etapă se vor realiza trei instalaţii, care vor produce anual 70 000 t polietilenă de joasă presiune, 50 000 t polietilenă de înaltă presiune şi 43 000 t policlorură de vinil şi care vor intra în funcţiune în 1982.
A doua etapă are în vedere dublarea capacităţii instalaţiilor de polietilenă de joasă presiune şi de policlorură de vinil, precum şi construirea pînă în anul 1986 a următoarelor fabrici: de polipropilenă de 50 000 t/an, de clorură de vinil monomer, de 90 000 t/an, de clor de 56 000 t/an şi de etilenă de 240 000 t/an.
Investiţiile totale vor fi de 547 mil. dolari.

★

La Samarkand R.S.S. Uzbekistan, au intrat în funcţiune, în cadrul combinatului de îngrăşăminte complexe, noi capacităţi de producţie. Dintre acestea fac parte două instalaţii de acid sulfuric ce produc anual 450 000 t, două linii de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă din fosforite de Karatau de calitate inferioară, din care se obţin 833 000 t/an fosfat monoamoniacal.

★

Societatea americană Pennwalt Corp. a pus în funcţiune, la Nihongi — Japonia, prima fabrică din ţară de *terţ*-dodecilmercaptan, care va satisface necesarul intern de acest produs.
Instalaţia, care a costat 4 mil. dolari, are o capacitate anuală de 4 000 t şi lucrează după procedeul clasic al firmei constructoare Pennwalt Corp.

★

În U.R.S.S., pe platforma de la Engels, s-a terminat montarea instalaţiei de recuperare a solvenţilor de la fabrica de fibre sintetice. Este vorba de separarea clorurii de metilen din amestecul format din aceasta şi alcool etilic.
Fabrica a fost construită de societatea engleză Courtaulds şi este a doua dintr-un număr de şapte ce urmează a se realiza pe lîngă instalaţiile de fibre chimice.
Proiectarea şi know-howul aparţin firmei engleze Sutcliffe Speakman Co.

★

Societatea Natural Gas Corporation din Noua Zeelandă a semnat un contract în valoare de 55 mil. dolari N.Z. cu compania americană Capital Plant International pentru construirea, de către aceasta din urmă, a unui combinat de îngrăşăminte cu azot. Acesta va fi amplasat la Kapuni, în nordul insulei, şi va avea în componenţa sa o fabrică de amoniac de 92 000 t/an, care va fi transformat în uree şi sulfat de amoniu. Aceasta va fi primul complex de îngrăşăminte cu azot din Noua Zeelandă care va utiliza gazele naturale din zăcămîntul de la Maui. Intrarea în funcţiune va avea loc la sfîrşitul anului 1980.

★

În S.U.A. la Crosby, se construieşte prima instalaţie de peroxizi organici din lume, care va lucra după un procedeu continuu.
Acesta permite un control mai riguros al calităţii producţiei, eliminarea riscurilor datorate lucrului discontinuu şi economii cu 40% la consumul de energie.
Instalaţia va avea o capacitate anuală de 4 500 t şi va intra în funcţiune în acest an.

★

Societatea algeriană de stat pentru produse chimice SNIC a contractat cu Polimex—Cekop R.P. Polonă o instalaţie de sodă calcinată care urmează a fi amplasată la Mostaganeru, la Marea Mediterană. Fabrica va lucra după un procedeu pus la punct de Oddzial Biura Projektow Przemyslu Nieorganicznego, Biprokwas şi va fi echipată cu utilaje din Franţa şi R.F. Germania. Valoarea contractului este de 200 mil. dolari.
R.P. Polonă a construit instalaţii similare de sodă în Brazilia, Turcia şi India.

★

Divizia Cardox, aparţinînd societăţii americane Allegheny Ludlum Ind., construieşte trei fabrici de bioxid de carbon, care urmează să intre în funcţiune la sfîrşitul anului 1980.
Astfel, instalaţia de la Canton — Mississippi va produce 500 t/zi, cea de la Borger — Texas 150 t/zi, iar cea de la La Porte 340 t/zi.

★

Societatea engleză Sim-Chem. a semnat un contract în valoare de multe milioane de dolari cu Techmashimport din U.R.S.S., ce prevede creşterea calităţii producţiei unei instalaţii industriale de 10 000 t/an bioxid de titan, din cadrul Combinatului de la Armansk. Aceasta va lucra după procedeul cu acid sulfuric pus la punct de firma American Cyanamid şi va utiliza ca materie primă ilmenitele.
Lucrările de perfecţionare şi completare se vor încheia la sfîrşitul anului 1980 şi prevăd numai o singură linie de fabricaţie.

* * *

# din țările socialiste

## UNIUNEA SOVIETICĂ

În anul 1977, exportul de îngrășăminte cu azot al Uniunii Sovietice a crescut cu 23% față de anul anterior, iar cel de îngrășăminte potasice cu 8%. În anul 1977 s-au exportat 2,08 mil. t îngrășăminte cu azot estimate la 22 mil. ruble și 5,57 mil. t îngrășăminte potasice, estimate la 83 mil. ruble. În ceea ce privește exportul de îngrășăminte potasice, acesta a crescut în anul 1977 cu 18%, atingînd 628 000 t, respectiv 29 mil. ruble.

Exportul de sulfat de amoniu a crescut în anul 1977 cu 15%, atingînd singur un milion de tone. Printre noii consumatori de sulfat de amoniu din Uniunea Sovietică figurează și țări latino-americane, ca El Salvador, care a importat 40 000 t, și Venezuela, care a importat 116 000 t sulfat de amoniu. Din Europa, principalul beneficiar de sulfat de amoniu a fost Turcia, care a importat 86 000 t.

Exportul de uree a crescut, de asemenea, atingînd 925 000 t în anul 1977. Printre noii consumatori figurează Venezuela, cu 32 000 t; ureea a fost exportată, de asemenea, în Cuba (185 mii t), în India (181 mii t) și în Pakistan (20 mii t).

Îngrășămintele potasice au fost exportate cu precădere în țări membre ale CAER, totalul importului acestora reprezentînd în anul 1977 3,97 mil. t, cu 40 mii t mai mult decît în anul 1976. Din această cantitate Polonia a importat 2,71 mil. t, Ungaria 516 mii t, iar Cehoslovacia 361 mii t. În țările vest-europene, exportul de îngrășăminte potasice din Uniunea Sovietică a atins 916 mii t, cu 16% mai mult decît în anul 1976. Alți beneficiari au fost: India, cu 101 mii t, Japonia, cu 347 mii t, Malaezia, cu 65 mii t și Noua Zeelandă, cu 78 mii t, Brazilia, cu 124 mii t, Cuba, cu 128 mii t și S.U.A., cu 30 mii t.

Trebuie subliniat faptul că exportul de îngrășăminte chimice al Uniunii Sovietice manifestă o puternică tendință de creștere, ca urmare a punerii în funcțiune în ultimii doi ani a noi capacități de producție. Astfel, anul trecut au fost puse în funcțiune două noi instalații moderne de amoniac, una în orașul Togliatti, pe Volga, iar cealaltă la Kemerovo, în vestul Siberiei. La Togliatti, s-a pus în funcțiune o instalație de amoniac cu o capacitate de producție anuală de 369 mii t azot, folosind ca materie primă gazul metan. Instalația s-a realizat pe baza proiectelor elaborate de firma Chemico. În cursul acestui an, alte trei instalații similare vor fi puse în funcțiune pe același amplasament. Nu tot amoniacul care va fi produs pe această platformă va fi prelucrat pe loc. O parte din acesta va fi folosit la fabricarea ureei, pentru care s-au construit în colaborare cu firma italiană Snamprogetti două instalații de uree de cîte 153 mii t/an fiecare, iar o altă parte va fi transportat lichefiat pe conductă pînă în portul Grigorov, lîngă Odesa, de unde va fi exportat în S.U.A.

La combinatul de la Kemerovo s-a pus în funcțiune o nouă instalație de amoniac, de 369 mii t N/an, cu concursul firmei japoneze Toyo Engineering, bazată pe tehnologia Pullman Kellog. Ca materie primă se folosesc gazele naturale. Instalația de amoniac va alimenta o instalație de uree cu o capacitate de producție de 230 mii t/an care se construiește în colaborare cu firma italiană Technimont, pe baza proiectelor Montedison.

Pe linia dezvoltării producției de îngrășăminte fosfatice, la Djambul se construiește o instalație de fosfor elementar cu o capacitate de producție de 228 mii t/an, care va mări capacitatea totală de producție a acestui combinat chimic la 423 mii t/an fosfor elementar.

Fosforul elementar este utilizat pe aceeași platformă într-o instalație cu o capacitate totală de 132 000 t pe/an $P_2O_5$ fosfați furajeri, într-o instalație de acid fosforic cu o capacitate de producție de 495 000 t/an $P_2O_5$, într-o instalație de superfosfat triplu cu o capacitate anuală de producție de 13 000 t/an $P_2O_5$ și într-o instalație pentru fabricarea fosfatului monoamoniacal cu o capacitate de producție de 500 000 t/an. Pe aceeași platformă se află în funcțiune o instalație de 300 000 t/an acid sulfuric 100% și se construiesc o instalație de 360 000 t/an acid sulfuric 100% și o instalație de acid fosforic cu o capacitate de producție de 42 000 t/an $P_2O_5$.

Combinatul chimic de la Djambul valorifică rocile fosfatice din zăcămîntul Karatan, care ocupă o suprafață de peste 3000 km$^2$.

## R. S. CEHOSLOVACĂ

Încă din deceniul al șaselea, industria cehoslovacă de îngrășăminte a cunoscut o puternică dezvoltare, prin construirea Complexului de îngrășăminte de la Sala, Slovacia, care produce amoniac, acid azotic, azotat de amoniu, uree și nitrofosfați. În actualul deceniu, acest combinat s-a dezvoltat prin construirea unor noi instalații de amoniac, acid azotic, azotat de amoniu și uree, ultima instalație de azotat de amoniu folosind tehnologia Fisons, pusă în funcțiune anul trecut. Întregul complex funcționează cu gaze naturale importate din U.R.S.S. La Bratislava, în cadrul acțiunii de dezvoltare și modernizare a industriei de îngrășăminte, la mijlocul deceniului trecut, o instalație de superfosfat simplu a fost transformată într-o instalație de superfosfat triplu folosindu-se acid fosforic din import. O parte din superfosfatul triplu este folosit ca îngrășămînt în agricultură și parțial ca materie primă în instalația de îngrășăminte complexe, cu o capacitate de 270 000 t/an. Această instalație realizează o gamă de sortimente, în principal 9—15—15 și 5—20—20.

Alt complex de îngrășăminte din Slovacia este amplasat la Strazke și produce amoniac din gaze naturale și îngrășăminte complexe de tipul 12—12—44, la un nivel de 200 000 t/an. La Lovosice, la nord de Praga, se produce superfosfat simplu, azotat de calciu și amoniu, precum și 200 000 t/an îngrășăminte complexe de tip 12—12—19.

Alte două fabrici de îngrășăminte sînt amplasate la Prerov și la Litvinov. La Prerov unde se produce superfosfat, există o instalație de amoniac de 272 000 t/an prin procedeul Kellog, o instalație de uree, precum și o instalație de caprolactamă care produce ca subprodus sulfat de amoniu.

La Ostrava s-a construit o uzină de îngrășăminte cu o producție de 75 000 t/an amoniac, care produce și acid azotic, azotat de calciu și amoniu.

La nivelul anului 1978, capacitatea totală a industriei de îngrășăminte cehoslovace a fost de 580 000 t/an N, 380 000 t/an $P_2O_5$, iar producția de îngrășăminte complexe a atins 1,15 mil. t/an.

În ceea ce privește consumul de îngrășăminte chimice în Cehoslovacia, acesta a crescut spectaculos începînd din anul 1960. Astfel, consumul de îngrășăminte cu azot a crescut de la 140 000 t N în anul 1960 la 380 000 t N în anul 1970, pentru a atinge 600 000 t în anul 1978. La nivelul anului 1980, consumul de îngrășăminte cu azot este prevăzut să atingă 1050 mii t.

Consumul de îngrășăminte fosfatice a cunoscut o dinamică similară, de la 150 000 t $P_2O_5$ în anul 1960, la 500 000 t $P_2O_5$ în anul 1970, și, respectiv, la 660 000 t $P_2O_5$ în anul 1975. La nivelul anului 1990 consumul de îngrășăminte potasice este prevăzut să atingă 820 000 t $P_2O_5$.

În ceea ce privește îngrășămintele potasice, după creșterile realizate pînă în anul 1978, cînd consumul a atins 650 000 t $K_2O$, se prevede o menținere a nivelului actual al consumului pînă în anul 1990, datorită faptului că rezervele naturale ale solului nu impun un consum suplimentar de îngrășăminte potasice.

Pe sortimente, în afară de azotat de amoniu și de îngrășăminte complexe, în ultimii ani ureea este din ce în ce mai mult folosită în Cehoslovacia, în prezent ea acoperind 22% din consumul total de îngrășăminte cu azot al țării. În perspectivă se întrevede un mare interes pentru folosirea de îngrășăminte lichide. În deceniul al șaptelea, în Cehoslovacia s-au efectuat ample cercetări și experimentări atît de către producători, cît și de către consumatori, pentru aplicarea directă în sol a amoniacului lichefiat. Dificultățile întîmpinate în manipularea și depozitarea amoniacului au dus la concluzia că acesta nu poate fi utilizat lichefiat decît în zone restrînse. În schimb, la începutul acestui deceniu au început să se facă cercetări extinse pentru folosirea de îngrășăminte lichide care

pot fi manipulate la presiunea atmosferică. Pe această linie, a început producția experimentală de soluții de uree-azotat de amoniu, comercializate sub denumirea de DAM 390. Producția acestora se realizează în prezent în patru întreprinderi, dintre care cea mai mare este cea de la Salo, la nivel de 33 000 t/N. Din experimentările efectuate a rezultat că prin folosirea îngrășămintelor lichide în locul celor solide se obține un spor de recoltă de 8% și se reduce substanțial manopera de răspîndire a îngrășămintelor în sol.

Îngrășămîntul DAM-390 se bucură în Cehoslovacia de mult interes din partea consumatorilor. Pe baza cercetărilor recente privind diversificarea sortimentelor de îngrășăminte lichide, respectiv realizarea atît de îngrășăminte în soluție, cît și de îngrășăminte în suspensie, urmează să se ia decizia de a se trece la fabricarea de îngrășăminte lichide pe bază de polifosfat de amoniu de tip 10—34—0 sau pe bază de ortofosfați, în principal de fosfat de amoniu, preparați prin dizolvarea în apă a fosfatului monoamoniacal, simultan cu amonizarea soluției, obținîndu-se un produs 8—24—0.

În experimentările făcute s-au introdus în îngrășăminte lichide și săruri de potasiu, microelemente, precum și pesticide.

În cincinalul următor se va construi o instalație industrială de îngrășăminte lichide de mare capacitate, care face parte dintr-un program, ce prevede realizarea în deceniul următor a șase instalații care vor asigura o producție totală de 600 000 t/an NPK lichid. La nivelul anului 1990 se prevede că din consumul total de îngrășăminte chimice al Cehoslovaciei 20% vor fi îngrășăminte lichide.

În ceea ce privește fabricarea de îngrășăminte fosfatice, în afara importului de fosfați naturali din U.R.S.S., Cehoslovacia importă cantități mereu crescînde de acid fosforic din Tunis, Spania, Mexic și Iugoslavia. Din Iugoslavia importul de acid fosforic, de ordinul a 13 000 t/an $P_2O_5$, se realizează în compensare cu exportul de soluții de azotat de amoniu amonizat.

Importul de roci fosfatice a scăzut de la 355 000 t $P_2O_5$ în 1973, la 300 000 t în 1977, în timp ce importul de acid fosforic a crescut de la 5000 t $P_2O_5$ în 1973 la 95 000 t $P_2O_5$ în 1977. Jumătate din cantitatea de acid fosforic importată este folosită la Salo pentru producția de îngrășăminte complexe 18—18—18, iar jumătate este folosită la Complexul de la Bratislava, pentru producția de superfosfat triplu. În viitor se preconizează realizarea unei instalații de acid fosforic de mare capacitate care să suplinească cel puțin parțial necesarul actual din import, separat se preconizează trecerea instalației de superfosfat simplu de la Lovosice pe fabricația de superfosfat triplu. În anii care urmează, paralel cu creșterea producției se întrevede o îmbunătățire a calității îngrășămintelor, pe linia îmbunătățirii granulării și a evitării aglomerării azotatului de amoniu, care în cincinalul următor va fi transportat în vrac în proporție de 90%.

## R. P. POLONĂ

Extracția de sare este în continuă dezvoltare. Dinamica producției pe principalii consumatori realizată în perioada 1960—1975 și previziunile pentru anul 1980 sînt următoarele exprimate în mil. t:

| | 1960 | 1965 | 1970 | 1975 | 1980 |
|---|---|---|---|---|---|
| Total producție din care: | 1,94 | 2,19 | 2,89 | 3,45 | 6,10 |
| — în scopuri industriale | 1,54 | 1,83 | 2,38 | 2,82 | 5,11 |
| — pentru consum la populație | 0,25 | 0,29 | 0,31 | 0,35 | 0,36 |
| — pentru export | 0,15 | 0,17 | 0,21 | 0,28 | 0,63 |

Ca urmare a acestei dinamici, în continuare se indică dinamica producției de produse clorosodice pe perioada 1960—1975 și previziunile pentru 1980, în mii t:

| | 1960 | 1965 | 1970 | 1975 | 1980 |
|---|---|---|---|---|---|
| Sodă calcinată | 533 | 614 | 657 | 737 | 1300 |
| Hidroxid de sodiu (96%) | 173,4 | 223,7 | 325,2 | 415,0 | 640,0 |
| Clor | 55,2 | 16,2 | 188,1 | 270,0 | 550,0 |

Din examinarea acestei dinamici rezultă că în cincinalul actual producția de clor va crește de peste două ori, acesta fiind produsul care se poate valorifica cel mai bine. Pe baza unui studiu efectuat de specialiștii polonezi, valoarea unei tone de clor în zloți este următoarea:

— pentru sare — 270
— pentru clor pur — 3000
— pentru clorură de vinil monomer — 16 000
— pentru cauciuc cloroprenic — 50 000

În perioada 1965—1975, raportul dintre consumul intern și export, exprimat în procente din producția totală, la sodă calcinată este următorul:

| | 1965 | 1970 | 1975 |
|---|---|---|---|
| — consum intern | 64,2 | 76,2 | 74,6 |
| — export | 35,8 | 23,8 | 25,4 |

Din aceste date rezultă că, în medie, trei sferturi din producția de sodă calcinată se consumă în țară, iar restul se exportă. Dezvoltarea producției de clor în actualul cincinal este legată de dezvoltarea producției de policlorură de vinil, de produse organice clorurate și de hîrtie. În acest scop se construiesc noi instalații de electroliză la Ojwiecim, Tarnow și Bydgoszow. Hidrogenul rezultat ca subprodus va fi folosit la sinteze organice. Paralel, la Matwy se construiește o nouă uzină de sodă calcinată, cu o capacitate de producție de 600 000 t/an.

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

**Asociația ionică în soluții de HCl în amestecuri de DMSO-apă: studii de absorbție ultrasonică.** Se raportează măsurători de absorbție a ultrasunetelor pentru sistemul HCl–dimetilsulfoxid(DMSO)–apă, la frecvențe cuprinse între 3,5 și 140 MHz. Pentru toate soluțiile studiate, adsorbția în exces datorită prezenței HCl poate fi bine exprimată printr-o singură ecuație de relaxare. Pentru soluții de 0,10 mol/l$^{-1}$ de HCl în amestecuri de DMSO—$H_2O$ nu sînt probabile alte relaxări la frecvențe mai ridicate. Se obțin rezultate rezonabile, analizînd datele de absorbție ultrasonică, dacă se admite ipoteza că procesul răspunzător pentru absorbția în exces se datorește asociației/disociației HCl și dacă se face apel la constantele de echilibru determinate prin conductivitate. Valoarea lui $|\Delta V_{eff}|$ este 20—25 cm$^3$·mol$^{-1}$, iar $k_{ass}$ este de aprox. $3 \cdot 10^9$ l mol$^{-1}$·s$^{-1}$, față de $10 \cdot 10^9$ l mol$^{-1}$·s$^{-1}$, valoare calculată din conductivitățile limită deduse din teoria vitezei controlate de difuziune.

KRUUS, P. și McGUIRE, M. J., Can. J. Chem. **56**, nr. 14 iul. 1978, p. 1881—1888.

**Calculul proprietăților termodinamice cu ajutorul funcțiilor spline.** Calculul proprietăților fizico-chimice cu o precizie corespunzătoare și o rapiditate adecvată constituie o cerință de bază a industriei chimice. În cazul procedeelor folosite pînă în prezent, precizia și rapiditatea se pot ameliora numai una în detrimentul celeilalte. Rezultatele prezentate în acest articol arată că pentru soluționarea acestei probleme se pot utiliza destul de bine funcțiile spline. Cu ajutorul unor funcții spline cubice, cu două variabile, s-a determinat o nouă funcție $Z(T_r, P_r)$, iar apoi s-a descris o metodă pentru calculul corecției de fugacitate, entalpie și presiune corespunzătoare unei perechi de valori $T_r$—$P_r$ date și caracteristică pentru o substanță dată. Mai ales în primele două cazuri, rezultatele concordă bine cu rezultatele cele mai exacte date pînă acum în literatură, iar în cel de al treilea caz se întrevede o modalitate pentru mărirea preciziei.

LACZKO, ZS., Magy. Kém. Lapja, **33**, nr. 7, iul. 1978, p. 363—372.

**Entalpii de vaporizare a unor monoalchilciclohexani prin metoda cromatografiei de gaze-calorimetrică.** Avînd în vedere importanța entalpiilor de vaporizare în studii privind comparații între starea de gaz și starea lichidă sau interconversia datelor privitoare la starea lichidă în date corespunzătoare stării de gaz, se propune o metodă semiempirică pentru determinarea entalpiilor de vaporizare la 25°C prin combinarea cromatografiei în fază de vapori cu calorimetria. Descrierea metodei este expusă amănunțit, precizîndu-se și erorile corespunzătoare. S-au determinat entalpiile respective pentru 9 monoalchilciclohexani avînd catene alchil între $C_1$ și $C_{12}$. Incertitudinea determinărilor este cuprinsă între 0,07 și 0,23 kcal/mol. Prin comparare cu datele cunoscute, pentru compușii cu puncte de fierbere scăzute se remarcă o concordanță bună, iar pentru compușii mai puțin volatili, valorile astfel determinate sînt mai exacte decît acelea cunoscute prin măsurători ale presiunii de vapori.

FUCHS, R. și PEACOCK, L. A., Can. J. Chem., **56**, nr. 19, oct. 1978, p. 2493—2498.

**Concluzii din punct de vedere chimic trase din date calculabile din spectrele de vibrație. 2. Constanta forței de valență de torsionare și repartiția electronilor în moleculele *cis*-tionilimidei și ale derivaților ei.** Au fost efectuate analize normal-coordinative ale moleculelor de *cis*-tionilimidă și de derivați substituiți ai acesteia, în vederea găsirii corelației dintre constantele de forță și structurile electronice ale acestor molecule. În acest scop: s-a determinat cîmpul de forță de valență cu ajutorul unui model simplificat și modificat; folosind ambele serii de constante de forță, s-au determinat amplitudinile medii de vibrație corespunzătoare perechilor de atomi ale moleculelor; s-a demonstrat corelația dintre cîmpul de forță calculat și amplitudinile medii de vibrație, precum și structura electronică a moleculelor; datele calculate constituie încă o dovadă a caracterului de pseudo-oxigen al grupei de atomi NX, care a mai fost parțial demonstrat și pe cale experimentală.

SEBESTYÉN, A. și VIZI, B., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 6, iun. 1978, p. 282—288.

**Studii polarografice ale complecșilor donor-acceptor de electroni.** S-au determinat constantele de formare a complecșilor donor-acceptor de electroni (DAE) dintre hidrocarburile aromatice (naftalină, fenantren, piren, trifenilen, bifenil, *o*-terfenil și *m*-terfenil) și derivați ai nitrofluorenului (2,4,7-trinitro-6-fluorenonă; 9-dicianometilen-2,4,7-trinitrofluoren și dimetil-4,5-dinitro-9-dicianometilenfluoren-2,7-dicarboxilat), în soluție de acetonitril, cu ajutorul unui polarograf de precizie. Interacțiunile DAE sînt de același ordin de mărime în acest solvent ca și în alți solvenți cu o polaritate mai mică, de exemplu $CHCl_3$. Tăria interacțiunii se corelează cu afinitatea pentru electroni a acceptorilor și cu mărimea sistemului donorilor.

RAMALEY, L. și GAUL, S., Can. J. Chem., **56**, nr. 18, sept. 1978, p. 2381—2387.

**Cercetări prin spectroscopie în IR a interacțiunilor dintre fenoli și suprafețe de $SiO_2$ în mediu nepolar.** Interacțiunile dintre medicamente și suprafețe solide ridică o serie de probleme în domeniul medicamentelor. În special stabilitatea este influențată în mod sensibil de forțele de legătură dintre molecule de medicament și grupele funcționale de pe suprafețe de solide. Cercetarea efectuată a urmărit legitățile și mecanismele interacțiunilor medicamentelor cu suprafețe solide în vederea stabilirii unei optimizări dirijate. Ca model de substrat a fost ales $SiO_2$ coloidal, iar ca medicamente, o serie de derivați fenolici din diferite clase de acțiuni. Studiul a fost urmărit prin spectroscopie în IR a unor suspensii în $CCl_4$, în domeniul 4 000 cm$^{-1}$ și 1 620 cm$^{-1}$. Spectrele adsorbaților obținute arată deplasări de benzi, caracteristice, care sînt atribuite vibrațiilor de valență a grupelor —OH, → CH și > C = O din moleculele de fenoli, precum și grupelor silanolice, Si—OH, din silice. S-au constatat diferite punți de hidrogen între grupele silanolice și grupele hidroxil fenolice, funcțiile de acceptor și donor în punți fiind determinate de împiedicarea sterică și influențele electronice ale substituenților din fenoli. Pornind de la rezultatele cercetărilor se pot trage concluzii cu privire la poziția moleculei medicamentului față de grupele funcționale ale substratului ceea ce face posibilă și tragerea unor concluzii cu privire la stabilitate sau a punerii în libertate a medicamentului prin acțiunea unor efecte de adsorbție.

RUPPRECHT, H. și FUCHS, G., Pharm. Ind., **40**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 1174—1178.

**Caracteristicile complexante ale derivaților de 3,4-dihidroxifenil. 2. Studiul proceselor de formare de complecși, care au loc în sistemul L-dopa din nichel (II) și zinc (II).** Pe baza studiului *p*H-metric al sistemului nichel (II) — și zinc(II)—L-3,3-dihidroxifenilalanină (L—DOPA), autorii au determinat compoziția stoichiometrică a substanțelor formate, cît și constantele de stabilitate ale acestora. Pe baza rezultatelor obținute pentru sistemele model nichel(II)- și zinc(II)—alanină—pirocatechină, respectiv a studiului spectral în u.v. și parțial vizibil al complecșilor metal tranzițional-DOPA s-au tras concluzii cu privire la structura complecșilor formați. S-a stabilit că, în ambele sisteme, se formează complecși conținînd legături de tipul aminoacizilor și al pirocatechinei, dar în cazul zincului(II) sînt favorizate ultimele, iar în cazul nichelului(II), primele. Această tendință este atît de accentuată, încît în sistemul nichel(II)-DOPA nu se formează complexul 1:2 conținînd numai legăturile (O,O). În ambele sisteme apar într-o măsură considerabilă complecși micști, conținînd atît legăturile (N,O), cît și cele (O,O). Pe baza unor rezultate spectrale, autorii demonstrează că, în cazul mai multor substanțe, unei com-

poziţii stoichiometrice date nu i se poate atribui o anumită structură, ci există un echilibru între complecşi cu diferite structuri.

GERGELY, A., KISS, T. şi DEÁK, GY., Magy. Kém. Folyóirat, **84**, nr. 7, iul. 1978, p. 307—314.

**Calculul compoziţiei de echilibru al unui amestec de reacţie.** Se arată că problema determinării compoziţiei de echilibru a unui amestec de reacţie poate fi soluţionată matematic pe două căi, echivalente din punct de vedere termodinamic. Se descriu bazele teoretice şi schema algoritmului, bazat pe reprezentarea gradelor de echilibru al transformărilor drept valori rezultante. Algoritmele utilizate se caracterizează prin simplitatea calculelor şi printr-o mare aplicabilitate pentru diferite procese din tehnologia chimică. Se discută aplicabilitatea metodei descrise pentru caracterizarea proceselor heterogene şi pentru calculul echilibrelor într-un regim de lucru determinat.

SZAWARA, J. Inzynieria Aparatura Chem. (R.P.P.), **17**, nr. 5, sept.—oct. 1978, p. 6—11.

**Comportarea teoretică şi experimentală a unui detector de conductivitate termică pentru determinarea conţinutului de hidrogen orto/para al amestecurilor de gaze în regiunea saltului de temperatură.** S-au determinat caracteristicile teoretice ale unui detector de conductivitate termică de tip termistor pentru gaze, în domeniul de 1—30 torr. Aceste caracteristici au fost verificate experimental pentru amestecurile de *orto* şi *para* hidrogen în hidrogen pur şi în amestecuri diluate de hidrogen în heliu. S-a constatat că detectorul poate fi tratat ca avînd o simetrie sferică. Pentru salturi de temperatură de pînă la 100°K, transferul total de căldură poate fi explicat în mod corespunzător printr-o formă simplificată a teoriei lui Kennard asupra salturilor de temperatură, fiind necesari numai doi parametri: raza termistorului şi coeficientul lui de acomodare. Comportarea diferenţială, sensibilitatea la modificările de compoziţie *orto/para* reclamă un parametru adiţional: viteza aparentă de relaxare în fază gazoasă pentru energia rotaţională.

MITCHELL, D. N. şi LE ROY, D. J., Can. J. Chem. **56**, nr. 13 iul. 1978 p. 1817—1826.,

**Solubilizarea aluminiului în acid acetic anhidru conţinînd clorură de litiu.** S-a studiat solubilizarea anodică a aluminiului într-o soluţie de cloruri de litiu în acid acetic anhidru. Rezultatele experimentale sugerează că, ionii $Al^{+}$ intermediari, a căror formare poate fi presupusă pe baza numărului de sarcină aparent, sînt oxidaţi de moleculele de acid acetic sau de ionii $CH_3COOH_2^{+}$ la ioni $Al^{3+}$ stabili. Oxidarea anodică a hidrogenului gazos format ca unul din produse a fost detectată cu ajutorul curbelor voltametrice pentru un electrod inelar de platină. Se descrie o metodă pe baza căreia variaţia numărului de sarcină efectivă, $n_e$, în funcţie de potenţialul electrodului poate da informaţii cu privire la mecanismul procesului. Totuşi, în cazul discutat în articol, diverse modificări ale suprafeţei electrodului şi ale rezistenţei sale ohmice împiedică aplicarea acestei metode.

KISS, L., SZIRÁKI, L. şi VARSÁNYI, M. L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **97**, nr. 7, 1978, p. 389—397.

**Aproximarea statistică a funcţiei de electrod a electrozilor cu membrană ion-selectivă.** Tratarea statistică a funcţiei de electrod, în afară de faptul că permite estimarea valorilor celor mai probabile ale parametrilor ecuaţiei de calibrare, $E = f(pc) = E_0 + bpc$, prin metoda celor mai mici patrate, se pretează nu numai la o considerabilă extindere a posibilităţilor de utilizare a electrozilor cu membrană ion-selectivă, dar permite totodată şi evaluarea unor noi parametri funcţionali. Astfel, valoarea limită a domeniului linear, (pc), limita de detecţie, $\overline{(pc)}_d$, limita de determinare, $\overline{(pc)}_D$, concentraţia de fond, $\overline{(pc)}_b$, stabilitatea funcţiei de electrod, reprezintă caracteristicile fundamentale ale funcţiei de electrod. Estimarea statistică a limitelor de detecţie şi de determinare permit extinderea domeniului de utilizare a electrozilor cu membrană ion-selectivă şi face posibilă o utilizare analitică şi a domeniului nelinear al funcţiei acestor electrozi. Stabilitatea funcţiei de electrod este tratată statistic prin metoda corelaţiei seriale.

LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E. şi POPESCU, I. C., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **97**, nr. 3, 1978, p. 265—281.

**Formarea propanului, propenei şi acetonei din 2-propanol pe catalizatorul $V_2O_5$ şi $V_2O_5$ modificat.** S-a studiat descompunerea catalitică a 2-propanolului în sistem continuu, între 200 şi 280°C, pe un catalizator de $V_2O_5$ şi pe alţi opt catalizatori de $V_2O_5$ modificaţi. Catalizatorii modificaţi au conţinut fiecare cîte 9,09% moli dintr-un sulfat de Li, Na, K, Rb sau Cs (în total cinci catalizatori), iar alţi trei catalizatori au conţinut 1,01, 2,00 şi, respectiv, 4,98% mol $K_2SP_4$. Pe lîngă reacţiile de deshidratare şi dehidrogenare aşteptate, s-a evidenţiat formarea propanului pe întreg domeniul de temperatură la care s-au efectuat determinările, cantitatea de propan formată crescînd cu mărirea temperaturii. Reacţiile de deshidratare şi de dehidrogenare au ordinul zero, iar reacţia de formare a propanului are ordinul 0,3 în raport cu concentraţia 2-propanolului. S-a propus un mecanism caracteristic reacţiilor de eliminare pentru explicarea faptelor experimentale şi s-au evidenţiat relaţii între activitatea catalitică şi aciditatea suprafeţei catalitice.

FIKIS, D. V., MURPHY, W. J. şi ROSS, R. A., Can. J. Chem., **56**, nr. 19, oct. 1978, p. 2530—2537.

**Reacţia oxidului de carbon cu protoxidul de azot pe oxizi de Sc şi Mg.** S-a studiat cinetica reacţiei $CO + N_2O \rightarrow CO_2 + N_2$ pe catalizatorii $Sc_2O_3$ şi MgO, într-un reactor diferenţial, continuu, la presiunea atmosferică. Pe $Sc_2O_3$, energia aparentă de activare a fost de $126 \pm 4$ kJ/mol, în intervalul 633 — 723°K, iar pe MgO, de $63 \pm 4$ kJ/mol, în intervalul 547—673°K. În cazul catalizei pe MgO s-a propus un mecanism de reacţie care admite adsorbţia ambilor reactanţi pe suprafaţa catalitică, iar în cazul catalizei pe $Sc_2O_3$, un mecanism în care CO adsorbit pe două centre reacţionează cu $N_2O$. Au fost verificate ecuaţiile vitezelor de reacţie care corespund mecanismelor propuse.

KRUPAY, B. W. şi ROSS, R. A., Can. J. Chem., **56**, nr. 18, sept. 1978. p. 2447—2452.

**Despre mecanismul de formare a heteropoliacidului arsenomolibdenic.** În vederea determinării numărului de atomi de hidrogen reactivi din molecula heteropoliacidului arsenomolibdenic, s-a studiat reacţia dintre cationul colorantului bazic cristalin-violet cu anionul AAM. S-a stabilit că în procesul de formare a heteropoliacizilor pot participa atît $H_3AsO_4$ (acid coordinativ nesaturat) cît şi $H_5AsO_5$ şi $H_7AsO_6$, acizi mai saturaţi, care se formează în urma hidratării în etape a ionului arsenat:

$$AsO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons AsO_5^{5-} + 2H^{+}$$

$$AsO_5^{5-} + H_2O \rightleftharpoons AsO_7^{6-} + 2H^{+}$$

Deplasarea spre dreapta a reacţiilor de mai sus depinde atît de concentraţia ionului arsenat, cît şi de aciditatea soluţiei cercetate de AAM.

MIRZOIAN, F. B., TARAIAN, V. M. şi KARAPETIAN, Z. A., J. Neorg., Him., **23**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 3026—3030.

**Mecanismul oxidării CO cu platină policristalină.** A fost studiată cinetica oxidării oxidului de carbon pe platină policristalină, la diferite presiuni parţiale, presiuni totale şi temperaturi. S-a constatat că viteza de oxidare depinde puternic de temperatura substratului, manifestînd un maxim în jurul temperaturii de desorbţie a CO. Pentru $P_{CO} < P_{O_2}$, viteza creşte pînă la o anumită temperatură critică, creşterea fiind apoi discontinuă după un maxim. Energiile de activare sînt 55—84 kJ/mol, zero şi negative sub, în jurul şi peste maximul respectiv. Ca şi la oxidul de carbon, dependenţa de presiune de oxigen arată tranziţii nete la anumite presiuni de oxigen. Viteza manifestă comportare de ordinul unu şi de ordinul zero deasupra, respectiv dedesubtul presiunii de tranziţie. Pe baza determinărilor cantităţii de CO adsorbit s-a stabilit un sistem staţionar $CO/O_2/Pt$,

la o anumită temperatură. Cantitatea de CO adsorbit, la presiunea critică de CO, este egală cu cea determinată pentru sistemul în echilibru CO/Pt; ea descreşte rapid în jurul presiunii de CO şi este foarte mică la presiuni scăzute. Comportarea cinetică este explicată printr-o contribuţie a unui proces Langmuir-Hinshelwood şi un schimb al etapei determinante de viteză.

MATSUSHIMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, nr. 7, iul. 1978, p. 1956—1960.

**Măsurarea directă a energiei de interacţiune între solide şi gaze. 2. Studii microcalorimetrice asupra acidităţii de pe suprafaţă şi distribuţia tăriei acide pe catalizatori acizi solizi.** Pentru măsurarea acidităţii de la suprafaţă şi a distribuţiei tăriei acide pe suprafeţe solide acide se pot aplica diferite metode, dintre care şi o metodă bazată pe adsorbţie de amoniac, respectiv pe căldura de adsorbţie a amoniacului. Folosind această metodă, autorii au evaluat aciditatea de pe suprafaţă şi distribuirea tăriei acide în cazul diferiţilor catalizatori acizi solizi, utilizînd pentru determinări un microcalorimetru cu dublă conductibilitate. Drept catalizatori au fost folosiţi două tipuri de silice-alumină, Y-zeoliţi în formă sodiu şi în formă amoniu, precum şi catalizatori de silice-magnezie şi silice ca atare. S-a constatat că în cazul catalizatorilor de silice-alumină, căldurile de adsorbţie iniţiale sînt foarte mari, ceea ce nu s-a observat la cei zeolitici sau de silice-magnezie. Aciditatea zeoliţilor este de circa şase ori mai mare decît la catalizatorii de silice-alumină, prezentînd existenţa unor centre acide omogene. Apa de la suprafaţă poate transforma centrele de puternică tărie acidă în centre de slabă tărie. S-a constatat că centrele cu tărie acidă la catalizatorii de silice-alumină care manifestă călduri de adsorbţie de amoniac de 95—100 kJ/mol pot fi preferenţial otrăvite de metale alcaline, pe cînd cele care manifestă tării acide mai mici de 68 kJ/mol sînt numai în mică măsură afectate prin schimb ionic cu sodiu, ceea ce sugerează că moleculele de amoniac sînt probabil adsorbite fizic de aceste din urmă centre. Folosirea metodei bazate pe calorimetria de adsorbţie şi în special pe măsurarea căldurilor diferite de adsorbţie a unor molecule de gaz bazic este adecvată la măsurarea unor centre puternic acide care nu pot fi determinate în mod exact prin convenţionala metodă de titrare a aminelor.

MAZUDA, T., TANIGUCHI, H., TSUTSUMI, T. şi TAKAHASHI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, nr. 7, iul. 1978, p. 1965—1969.

**Utilizarea oxidului de magneziu drept catalizator pentru dehidrogenarea metanolului.** S-a cercetat reacţia de dehidrogenare a metanolului, folosind drept catalizator MgO calcinat la diferite temperaturi. S-a stabilit că MgO prezintă o activitate catalitică ridicată, care variază în funcţie de modul de preparare a catalizatorului. Cu ajutorul indicatorilor Hammet s-a determinat puterea centrelor bazice superficiale ale catalizatorilor experimentaţi. S-a stabilit că în procesul de dehidrogenare a metanolului, rolul fundamental îl au centrele bazice cele mai puternice ($26{,}5 \leqslant H < 22$).

ZIELINSKI, B., KIJENSKI, J., ZADROZNY, R. şi MALINOWSKI S, Przem. Chem., **57**, nr. 11. noiemb. 1978, p. 576—579.

**Dehidrogenarea $\Delta^3$-carenei pe catalizatori de sescvioxid de crom şi de $Cr_2O_3$-alumină.** Pe catalizatori oxidaţi şi reduşi de $Cr_2O_3$ şi de $Cr_2O_3$—$Al_2O_3$ are loc o dehidrogenare a 3-carenei, la temperaturi de 340—500°C, cu sau fără adaus de piridină. S-a constatat că dehidrogenarea este mai eficace pe catalizatorii reduşi decît pe cei oxidaţi; totuşi, în ambele stări, catalizatorul de $Cr_2O_3$—$Al_2O_3$ este mai activ decît cel de $Cr_2O_3$. Piridina micşorează capacitatea de dehidrogenare a $Cr_2O_3$ şi a $Cr_2O_3$—$Al_2O_3$ atît în starea oxidată, cît şi în cea redusă, însă acest efect este mai accentuat în starea redusă. Raportul dintre *p*-cimenă şi *m*-cimenă, la temperaturi cuprinse de 360—425°C este mai mare atunci cînd se lucrează pe $Cr_2O_3$, decît în cazul $Cr_2O_3$—$Al_2O_3$. Creşterea temperaturii de la 360°C spre valori mai ridicate provoacă o diminuare a raportului cimenelor pe $Cr_2O_3$, dar nu afectează raportul pe $Cr_2O_3$—$Al_2O_3$. Piridina nu are nici un efect asupra raportului cimenelor pe $Cr_2O_3$; pe $Cr_2O_3$—$Al_2O_3$, nici piridina, nici pretratarea catalizatorului cu oxigen sau hidrogen nu afectează acest raport.

KRISHNASAMY, V., Can. J. Chem. **56**, nr. 15 aug. 1978 p. 1994—1999.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Metode pentru verificarea corelaţiilor V/L.** Precizia unei corelaţii de echilibru trebuie confirmată înainte de aplicare pentru un sistem dat. Sînt cinci moduri distincte de confirmare a unei asemenea corelaţii: distilarea izotermă (50%), presiunea punctului de fierbere, temperatura punctului de fierbere, presiunea punctului de rouă şi temperatura, punctului de rouă. Corelaţia Chueh-Prausnitz este verificată pentru sistemul $H_2$—$C_2H_6$ prin cele cinci moduri menţionate. Pentru acest sistem, unde există diferenţe mari între volatilităţile componentelor, metodele „temperatura punctului de fierbere" şi „presiunea punctului de fierbere" sînt cele mai precise pentru evaluarea lui $K_{H_2}$ (componentul uşor), iar pentru evaluarea lui $K_{C_2H_6}$ (componentul mai greu) sînt mai precise metodele „presiunea punctului de rouă" şi „temperatura punctului de rouă". Corelaţia Lenoir este verificată pentru sistemul benzen-1-hexenă, prin aceleaşi cinci moduri arătate. Pentru acest sistem, unde există diferenţe mici între volatilităţile componentelor, metodele care se referă la punctul de fierbere sau la punctul de rouă sînt de sensibilitate apropiată atît pentru componentul uşor cît şi pentru cel greu. Cele mai sus arătate sînt exemplificate cu numeroase calcule, inclusiv exprimarea erorilor.

CLARK, F. G. şi KOPPANY, C. R., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 282—286.

**Repartiţia concentraţiilor într-un reactor eterogen gaz-lichid.** În industria chimică sînt utilizate frecvent reactoare pentru reacţii eterogene în sistemul gaz-lichid, aşa-zisele reactoare cu coloană înaltă de lichid. Coloana de lichid, prin care barbotează bulele de gaz, are o înălţime care depăşeşte de cîteva ori diametrul aparatului. În articol se prezintă un model matematic pentru determinarea repartiţiei componentelor în reactoarele de tipul arătat. Modelul se referă la reacţii ireversibile de ordinul pseudo-unu.

TABIS, B., Inzynieria Aparatura Chem. (R.P.P.), **17**, nr. 5, sept.—oct. 1978, p. 11—14.

**Curgerea liberă a materialelor pulverulente dintr-un rezervor cu fund conic.** Se analizează unele lucrări teoretice care descriu curgerea liberă a materialelor pulverulente din rezervoare cu fund conic şi se compară datele obţinute cu cele rezultate din ecuaţii empirice. Se propune un model matematic al procesului de curgere liberă, luîndu-se în consideraţie unghiul de înclinaţie a fundului reactorului asupra vitezei de curgere a materialului. Modelul propus, caracterizat prin simplitatea calculelor, poate fi utilizat în proiectarea rezervoarelor industriale pentru diferite substanţe chimice aflate în stare pulverulentă.

BADZYNSKI, M. şi KAPINSKI, L., Inzynieria Aparatura Chem. (R.P.P.) **17**, nr. 4, iul—aug. 1978, p. 29—32.

**Proiectarea absorberelor pentru acid azotic cu ajutorul calculatoarelor.** Autorii propun utilizarea unui calculator cifric cu program pentru determinarea parametrilor procesului de absorbţie izotermică sub presiune, aplicat în procesul de producţie a acidului azotic. În algoritmul calculatorului s-au introdus o serie de ecuaţii de bilanţ, care, împreună cu ecuaţiile de echilibru şi cu cele cinetice, constituie modelul matematic al procesului. Se dau schema modelului şi un exemplu de calcul.

DURYCH, A., LAÇZUK, A. şi WIECHOWSKI, A., Inzynieria Aparatura Chem. (R.P.P.) **17**, nr. 4, iul.—aug. 1978, p. 1—5.

**Modelarea matematică a unor reactoare cu strat fluidizat.** Reacţiile în fază gazoasă, catalizate eterogen, pot fi descrise, cînd sînt efectuate într-un reactor cu pat fluidizat, printr-un model matematic general în care patul fluidizat este conceput alcătuit din două faze: o fază de bule şi o fază de suspensie care înconjură bulele; transportul de masă peste limita de faze este explicat prin teoria filmului cunoscută în tehnica reactoarelor gaz/lichid, transformarea reactanţilor fiind tratată drept o reacţie pseu-

doomogenă. Modelul matematic ţine seamă de dependenţa comportării la funcţionare a reactorului cu pat fluidizat de geometria patului fluidizat şi poate fi folosit şi pentru transpunerea pe scară industrială. Deşi modelul propus a fost formulat pentru reacţii catalitice simple de ordinul unu, el poate fi aplicat, cu anumite modificări, şi pentru reacţii de ordin superior, care se întîlnesc curent în practică

WERTHER, J., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 850—860.

**Instalaţie de combustie cu spălarea gazelor de ardere pentru înlăturarea reziduurilor din industria chimică.** În uzinele Bayer-Werke Leverkusen a intrat în funcţionare normală, în noiembrie 1977, o a doua instalaţie de combustie pentru reziduuri speciale. Pentru uşurarea mînuirii, aceste reziduuri au fost clasificate principial în patru grupe mari, ţinînd seamă de proprietăţile lor chimice. Concepţia instalaţiei a fost influenţată simţitor de problematica specială de ardere a unor tipuri de reziduuri. Aceste aspecte sînt discutate în cazul combustiei reziduurilor cu conţinut de clor, a reziduurilor unor compuşi policloruraţi, a reziduurilor organo-fosforice şi a reziduurilor organo-silicice, deosebită atenţie este acordată cenuşilor care conţin metale grele. Pe baza acestor aspecte, precum şi a unor consideraţii teoretice, a fost proiectată noua instalaţie de combustie de la Bayer-Werke Leverkusen. În ea se pot arde anual circa 25 000 t reziduuri, cu o producere concomitentă de 140 000 t abur. Instalaţia constă în esenţă dintr-o clădire-buncăr, un cuptor rotativ şi o cameră de combustie finală. În plus dispune de echipamente speciale pentru reziduuri solide, lichide şi gazoase, un boiler, un filtru electric şi o unitate pentru spălarea gazelor de ardere. Gazele purificate sînt reîncălzite în două schimbătoare de căldură şi apoi, cu ajutorul unei instalaţii de absorbţie, sînt dirijate, printr-un coş, în exterior. Apele de spălare sînt conduse în instalaţii de limpezire, iar cenuşile şi prafurile sînt colectate separat. Pentru o capacitate de 25 000 t reziduuri pe an, investiţia a fost 27 milioane DM. Cheltuielile de funcţionare sînt 10 milioane DM pe an, ceea ce revine la o cheltuială medie de 400 IM pentru o ardere a unei tone de reziduuri.

FABIAN, H. W., REHER, P. şi SCHÖN, M., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 823—831.

## COROZIUNE

**Studiul comparativ de laborator al acţiunii protectoare a inhibitorilor acizi pentru protecţia oţelurilor.** S-a studiat acţiunea protectoare a 12 preparate diferite de inhibitori din comerţ, în soluţii de acid clorhidric şi acid sulfuric, la 30, 50 şi 70°C, precum şi în soluţii clorhidrice şi sulfurice conţinînd ioni de Fe(II) şi Fe(III), în cazul oţelului. Cea mai bună acţiune protectoare în acid clorhidric au manifestat preparatele denumite HOSZP-10 (U.R.S.S.) şi Lithsolvent EB (R.D.G.), la 70°C, în timp ce în acid sulfuric, tot preparatul HOSZP-10, precum şi Adacid EBS-1 (R.D.G.) au atins cele mai ridicate valori ale acţiunii protectoare la 70°C. În toate cazurile, acţiunea protectoare a inhibitorului a scăzut, în mare măsură, în prezenţa ionilor de Fe(III).

ROTHSTÄDTER, E. şi BALOGHNÉ-CSÚCS, E., Korróziós Figyelö, **18**, nr. 6, 1978 p. 203—205.

**Influenţa inhibitorilor organici asupra caracteristicilor de polarizare a zincului în soluţii acide.** S-a studiat acţiunea inhibitorilor α-picolină, ß-picolină, γ-picolină, acid 3-picolinic, 2-picolilamină asupra coroziunii zincului în acid sulfuric 0,1 n. Printr-o metodă de polarizare galvanostatică logaritmică s-a determinat viteza de coroziune. S-a studiat panta Tafel catodică şi anodică. Eficacitatea inhibitorilor în acid sulfuric 0,1 n, la 25±1°C descreşte în următoarea ordine: 2-picolilamină > α-picolină > acid 3-picolinic > γ-picolină > ß-picolină.

JAIN, B. L. şi GAUR, J. N., Korróziós Figyelö, **18**, nr. 6, 1978, p. 201—203.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Studii asupra schimbătorilor de ioni anorganici. 2. Influenţa acidului sulfuric la sinteza $Ti(HPO_4)_2.0-1/2\ H_2O$.** Monohidratul bis(fosfatului acid) de titan (IV) manifestă proprietăţi de schimbător de ioni faţă de $Li^+$ şi $Na^+$, dar nu faţă de ioni cu rază mai mare, spre deosebire de hemihidratul, care manifestă asemenea proprietăţi faţă de $K^+$ şi $Cs^+$. Acest din urmă compus poate fi obţinut tratînd fosfat de titan (IV) amorf cu acid fosforic concentrat. Spectrele de raze X ale celor doi hidraţi sînt diferite. S-a încercat să se prepare hemihidratul şi prin reacţia dintre acid fosforic concentrat şi o soluţie în acid sulfuric de oxisulfat de titan, $TiOSO_4$, care este intermediarul la fabricarea bioxidului de titan. S-a constatat că, dacă la adăugarea acidului sulfuric la acid fosforic, raportul molar $H_2SO_4/H_3PO_4$ este mai mare de 0,14, formarea monohidratului şi cea a hemihidratului sînt distincte la temperatura de 148—155°C. Spectrul de raze X al produsului rezultat din reacţia dintre acid fosforic concentrat şi soluţia de oxisulfat de titan (IV) în acid sulfuric, peste 160°C, este comparabil cu cel obţinut în cazul hemihidratului rezultat din fosfat de titan (IV) amorf. Totuşi, din datele de analiză reiese că produsul are compoziţia $Ti(HPO_4)_2.O-1/2\ H_2O$ şi că nu este un cristalit pur ci un amestec de două sau mai multe specii.

KOBAYASHI, E., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, nr. 8, aug. 1978, p. 2306—2309.

**Clorurarea ruteniului şi a bioxidului de ruteniu cu acid clorhidric gazos.** S-a cercetat procesul de clorurare a ruteniului metalic (96,98%) şi a bioxidului de ruteniu, $RuO_2$, într-un curent de acid clorhidric gazos, la temperaturi pînă la 1000°C. S-a stabilit că în intervalul de temperatură cercetat, ruteniul metalic, practic, nu reacţionează cu acidul. Bioxidul de ruteniu reacţionează cu acidul clorhidric la temperaturi de 480—540°C, cu formare de $RuCl_2$. La temperaturi mai ridicate, $RuCl_2$ se disociază pînă la ruteniu metalic. S-au studiat o serie de aspecte cinetice legate de desfăşurarea reacţiilor de clorurare arătate şi s-au determinat valorile energiilor aparente de activare ale acestora.

RIUMIN, A. I. şi IVAŞENŢOV, I. I., J. Neorg. Him., **23**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 2907—2910.

**Date complementare privind policondensarea termică a tetrahidratului parawolframatului de amoniu, $(NH_4)_{10}[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 4H_2O$.** Au fost efectuate cercetări complementare în vederea elucidării unor probleme ivite la reacţia de policondensare pe cale termică a $(NH_4)_{16}[W_{12}O_{40}(OH)_3]\cdot 4H_2O$. S-a stabilit că în cursul transformării $(NH_4)_{10}[W_{12}O_{40}](OH)_2\cdot 4H_2O \rightarrow WO_3$, *p*H-ul soluţiilor apoase ale fazelor intermediare formate, solubilitatea fazelor şi capacitatea lor de rehidratare, precum şi morfologia particulelor de cristalite prezintă variaţii caracteristice în funcţie de temperatură. Rezultatele obţinute arată fără echivoc că, sub aspectul proprietăţilor determinate, domeniul de temperatură 225—250°C este de mare însemnătate, în sensul că, toate modificările de proprietăţi semnalate sînt legate de formarea policondensatului $(NH_4)_8[H_2W_{13}O_{43}(OH)_2]\cdot H_2O$, o fază intermediară denumită în articol APV II, care are loc la temperatura 225—250°C. Trebuie menţionat în mod deosebit că, tot de apariţia fazei APV II este legată şi prima mărunţire a particulelor intervenită în cursul descompunerii termice. Se poate presupune că condiţiile existente în acest domeniu au un rol determinant şi din punctul de vedere al conturării caracteristicilor morfologice ale produselor formate în timpul reducerii ulterioare, astfel ale pulberii de wolfram metalic.

KISS, B. A., NÉMETH, T., SZALÁNCZY, E. şi BARTHA, L., Magy. Kém. Folyoirat, **84**, nr. 7, iul. 1978, p. 326—333.

## SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

**Purificarea hidrogenului de oxigen prin metoda bazată pe difuziune.** Unul dintre procedeele de purificare avansată a hidrogenului de urme de oxigen se bazează pe difuziunea gazelor prin membrane metalice con-

fecționate din aliaje de Pt, Au, Ag, Ru, Ni, Co, încălzite la diferite temperaturi. S-a cercetat purificarea hidrogenului prin difuziunea acestuia printr-o membrană din aliajul de compoziția: 85% Pd, 10% Ag, 5% Ni, la temperaturi cuprinse între 300 și 500 °C și la o presiune de 8 kgf/cm$^2$.
Prin purificarea hidrogenului, care avea un conținut inițial de 0,5% $O_2$, s-a ajuns final la un conținut de ordinul $1.10^{-7}$% vol. $O_2$.

ZLATCOV, P., Him. Indus. (Sofia), **50**, nr. 9, sept. 1978, p. 391—393.

**Direcțiile de cristalizare și structura peliculelor subțiri de InSb depuse pe suport de safir.** Folosind metoda de cristalizare dirijată a topiturii, într-un cuptor de topire zonară, au fost obținute pelicule de InSb cu o grosime de 50—200 microni, pe un suport de safir. În pelicula cristalină apare fenomenul de maclare cristalină, caracteristic pentru masele de cristale polare. La viteze de cristalizare mai mici de doi microni pe secundă s-au obținut pelicule monocristaline de InSb.

PADALCO, A. G., SANÎHGIN, V. B. și SEVCENKO, V. I., Izv. Acad. Nauc S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 1978—1980.

**Studiul procesului de sublimare a $ZnP_2$.** Fosfurile de zinc reprezintă materiale semiconductoare de perspectivă. În legătură cu aceasta, s-a cercetat procesul de sublimare a fosfurii de zinc, $ZnP_2$, la temperaturi de 700—1160°K. Sublimarea s-a efectuat prin încălzirea la temperatura corespunzătoare a monocristalelor tetragonale de $ZnP_2$ iar compoziția fazei gazoase s-a urmărit prin metoda tensiometrică Knudsen, urmată de analiză spectrală de masă, precum și prin metoda statică, folosind manometrul cu cuarț Bourdon. S-au determinat: compoziția vaporilor, valorile presiunilor parțiale ale componentelor fazei gazoase și căldura standard de formare a $ZnP_2$. S-a demonstrat că în condiții de echilibru, $ZnP_2$ sublimează congruent.

ALIHANIAN, A. S., STEBLEVSKI, A. B., GRINBERG, I. H., MARENKIN S. F., MAGOMEDGADJIEV, G. G. și GORGORAKI, V. I., Izv. Acad. Nauc S.S.S.R., Neorg. Materiali, **14**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 1966—1970.

## INDUSTRIE ANORGANICĂ

**Absorbția adiabatică a acidului clorhidric.** În industria chimică, în special cea organică, rezultă ca deșeu cantități mari de acid clorhidric, care se valorifică în special prin absorbție în apă. Procesul de absorbție adiabatică a acidului clorhidric gazos prezintă avantajul că, la temperatura de lucru ridicată, la care se efectuează procesul, nu are loc dizolvarea compușilor organici însoțitori în acidul clorhidric soluție rezultat. În articol se prezintă bazele teoretice ale procesului și caracteristicile sistemului binar HCl—$H_2O$, pe baza cărora se expun metodele de proiectare ale reactoarelor industriale. Se dă schema de principiu a unei instalații de absorbție.

AUGUSTYN, J., ZYLINSKI, M. și KILICHOWSKI, J., Inżynieria Aparatura Chem. (R.P.P.), **17**, nr. 5, sept.—oct. 1978, p. 15—18.

**Fabricarea acidului azotic concentrat sau diluat.** Pe baza a 40 de ani de experiență și cunoștințe acumulate, firma Sumitomo Chemical Co., Ltd., a dezvoltat un procedeu de sinteză directă a $HNO_3$ concentrat din $NH_3$ și aer. Aplicînd această tehnologie, s-a realizat un procedeu pentru producerea simultană a unui acid azotic concentrat (98%) și a unui acid azotic diluat (70%). Pentru fabricarea $HNO_3$ concentrat s-au elaborat două variante: 1) oxidarea la presiune ridicată cu absorbția la presiune ridicată și 2) oxidarea la presiune joasă cu absorbția la presiune ridicată. Sînt prezentate schemele de flux pentru cele două cazuri și se descriu etapele respective cu unele date tehnologice. Pentru producerea simultană de $HNO_3$ concentrat și $HNO_3$ diluat, se expune schema fluxurilor, etapele implicate și posibilitățile de operare pentru obținerea unor raporturi diferite de $HNO_3$ concentrat/$HNO_3$ diluat. Procedeele se aplică industrial după ce s-au rezolvat probleme privind coroziunea, poluarea mediului și reducerea consumului de energie. Sînt prezentate unele date privind aspectele economice.

OHRUI, T., OKUBO, M. și IMAI, O., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 163—167.

**Probleme privind industria mondială a compușilor fluorului.** În articol se prezintă unele probleme legate de situația actuală în industria mondială a fluorului, de necesarul crescînd de criolită și de fluorura de aluminiu pentru electroliza aluminului, de producția fluorclorhidrocarburilor folosite în special pentru fabricarea aerosolilor din industria cosmetică ș.a., precum și de producția în creștere a polimerilor organici fluorurați pe bază de politetrafluoretilenă („teflon"). Se dau de asemenea unele date cu privire la utilizarea fluorului în industria îngrășămintelor cu fosfor.

PELECHATA, E., Chemik (R.P.P.), **31**, nr. 10, oct. 1978, p. 305—307.

## ÎNGRĂȘĂMINTE

**Problema valorificării fluorului în industria îngrășămintelor cu fosfor.** Se prezintă date tehnologice privind degajările de fluor în tehnologiile de prelucrare a minereurilor fosforoase pentru fabricarea acidului fosforic, a îngrășămintelor cu fosfor și a fosfaților furajeri. Se descriu tehnologiile de valorificare a fluorului, cu obținere de acid hexafluosilicic, fluorită sintetică, acid fluorhidric. Se dau schemele fluxurilor tehnologice aplicate pentru fabricarea acidului fluorhidric după procedeul „Goulding Chemical Ltd" și după procedeul elaborat în R. P. Polonă.

LESZCZYNSKI, S., Chemik (R.P.P.), **31**, nr. 10, oct. 1978, p. 307—311.

**Reducerea acetalilor cu $TiCl_4$—$LiAlH_4$.** Reactivitatea $LiAlH_4$ poate fi modificată în mare măsură prin adăugare de săruri de metale. Autorii au folosit sistemul $TiCl_4$—$LiAlH_4$ pentru reducerea unor acetali rezultați din aldehide și cetone. Ei au stabilit că reacția constă într-o cuplare sau o dezalchilare, reducătoare funcție de tipul acetalului și natura solventului folosit. Cînt acetalii derivă din aldehide sau cetone aromatice cu cantități echimoleculare de $TiCl_4$—$LiAlH_4$, în tetrahidrofuran, la temperatura camerei, rezultă, cu randamente mari, eteri pinacolici și olefine, drept produse de cuplare. Cînd acetalii derivă din aldehide și cetone alifatice, la tratare cu cantități dimolare de $TiCl_4$—$LiAlH_4$, în dimetileter, rezultă, cu randamente mari, eteri corespunzători, drept produse de dezalchilare. La stabilirea mecanismelor reacțiilor, se consideră că specia reactivă în reacția de cuplare reducătoare a acetalilor derivați din aldehide și cetone aromatice este un compus de Ti(II), pe cînd specia reactivă în reacția de dezalchilare reducătoare a acetalilor derivați din aldehide și cetone alifatice este complexul Ti(O)—$H_2AlCl$.

ISHIKAWA, H. și MUKAIYAMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, nr. 7, iul. 1978, p. 2059—2063.

**Un procedeu adecvat pentru esterificarea acizilor carboxilici.** Este descrisă o metodă relativ simplă pentru esterificarea acizilor carboxilici, bazată pe reacția dintre asemenea acizi cu halogenuri de alchil, în prezență de 1,8-diazabiciclo [5,4,0-]-undec-7-enă, într-un solvent nepolar, ca de exemplu benzen. Esterii rezultă cu randamente ridicate (70—95%). Ținînd seama de diversitatea halogenurilor de alchil care pot fi implicate în reacție, se obțin foarte diferiți esteri. Drept acizi carboxilici, se pot folosi acizi împiedicați steric, acizi nestabil termic, acizi carboxilici eterociclici și acino-acizi N-protejați. Metoda prezentată aplicată la esterificarea amino-acizilor N-protejați s-a dovedit deosebit de eficace fiind superioară metodelor de esterificare cunoscute.

ONO, N., SAITO, T., TANAKA, K. și KAN, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, nr. 8, aug. 1978, p. 2401—2404.

**Aromatizarea *n*-nonanului și *n*-decanului pe un catalizator de platină-reniu.** S-au supus reformării *n*-nonanul și *n*-decanul între 487 și 548°C, la presiuni de 15, 22 și 31 kp.cm$^{-2}$ și la viteze volumare pe oră ale lichidului de 1,5, 3 și 5 h$^{-1}$. Raportul molar dintre hidrogen și hidrocarbură era 5:1. S-a utilizat un catalizator industrial de platină-reniu. Cînd substanța inițială era *n*-nonanul, produsul conținea toate hidrocarburile aromatice $C_9$ posibile, dar can-

tităţile de *o*-etiltoluen şi *n*-propilbenzen erau mult mai ridicate decît în produsele de reformare a petrolului. Produsele principale la aromatizarea *n*-decanului sînt *n*-butilbenzenul, 1,3-dietilbenzenul, 1,2-dimetil-4-etilbenzenul şi 1-metil-2-*n*-propilbenzenul. Cantitatea de hidrocarburi aromatice în produse nu creşte peste 531°C (la *n*-nonan) şi peste 516°C (la *n*-decan), datorită predominării reacţiilor de hidrocracare. Creşterea temperaturii şi presiunii deplasează distribuţia compuşilor aromatici spre cei conţinînd mai puţini atomi de carbon decît produsul iniţial. Aceasta se poate datora dezalchilării compuşilor aromatici cu $C_{10}$ şi $C_9$. Selectivitatea formării compuşilor aromatici cu $C_9$ şi $C_{10}$ descreşte cu creşterea presiunii. Producerea de compuşi aromatici cu mai puţin de 10 atomi de carbon este caracteristică pentru aromatizarea *n*-decanului, chiar în condiţii blînde. *n*-Nonanul dă 32,3% (în greutate) compuşi aromatici cu $C_9$, la 531°C, presiunea de 15 kp.cm$^{-2}$ şi o viteză volumară de 1,5 h$^{-1}$; în acelaşi timp, *n*-decanul dă, în condiţii similare, 13,7% (în greutate) compuşi aromatici cu $C_{10}$ şi 9,0% (în greutate) cu $C_9$.

SZEBENYI, I. şi SZÉCHY, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **98**, nr. 1, 1978 p. 115—132.

**Ozonoliza unui acid gras polinesaturat în mediul $BF_3-CH_3OH$.** S-a studiat ozonoliza esterului metilic al acidului linoleic în mediul de reacţie $BF_3$—$CH_3OH$. Produsele principale de reacţie sînt compuşi difuncţionali, dintre care se remarcă dimetilazelatul, obţinut cu un randament de peste 96%. Produsul secundar de reacţie este dimetilesterul acidului cu un atom de carbon mai puţin în moleculă, care s-a obţinut cu un randament sub 2%. S-au identificat monoesterii metil ai acidului $C_9$, monoaldehide şi dimetilacetalii corespunzători. În condiţiile de lucru nu s-a recuperat cantitativ dimetilmalonatul.

SEBEDIO, J.-L. şi ACKMAN, R. G., Can. J. Chem., **56**, nr. 18, sept. 1978, p. 2480—2485.

**Benzazoli, 9. Reacţia 2-mercapto- şi 2-mercaptoalchilbenzimidazolilor cu epihalohidrine sau dihalogenopropanoli dînd tricicluri conţinînd sulf ca heteroatom.** Benzimidazol-2-tiolul, 2-mercaptometil, 2(α-mercaptoetil)-, 2-(ß-mercaptoetil)benzimidazolul poate fi convertit cu epiclorhidrină sau cu dihalogenopropanoli (2,3-dihalogeno-1-propanoli sau 1,3-dihalogeno-2-propanoli), în mediu alcalin, în tricicluri: 3,4-dihidro-3-hidroxi-2H-[4,3]triazino[3,2-a]benzimidazol (1): 4,5-dihidro-4-hidroxi-1H,3H-[1,4]tiazepino-[4,3-a]benzimidazoli (3a—b) şi 1,2,5,6-tetrahidro-5-hidroxi-4H-[1,5]tiazocino[5,4-a]benzimidazol (3c). Derivaţii *o*-sulfonilici ai compusului 1 pot suferi reacţii de eliminare sau de substituţie cu reactivi nucleofili. Au fost studiate reacţiile 3,4-dihidro-3-azido-2H-[1,3]tiazino[3,2-a]benzimidazolului cu acetilene asimetrice dînd derivaţi ai 1,2,3-triazolului.

HIDEG, K., HANKOVSZKY, O. H., GAJDÁCS, M. şi ARADI, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **96**, nr. 3, 1978, p. 295—309.

**Sinteza şi studiul copolimerilor peroxidici, ai acetatului de vinil.** S-a cercetat procesul de copolimerizare al acetatului de vinil cu peroxidul de dimetilviniletinilmetil-*terţ*-butil. S-au determinat valorile constantelor de polimerizare şi factorii de activitate şi de polaritate pentru monomerul peroxidic. S-au sintetizat copolimerii terţiari pe bază de acetat de vinil şi monomer peroxidic în prezenţa unui de-al treilea comonomer-acidul acrilic, anhidridă maleinică sau acrilat de butil. S-a dovedit experimental că formarea terpolimerilor peroxidici decurge cu viteze de reacţie mari şi cu randamente ridicate.

VORONOV, S. A., PUCIN, V. A., ZAICENKO, A. S. şi MAMCIUR, L. P., Izv. VUZ, Him. i. Tehnol, **21**, nr. 10, oct. 1978, p. 1530—1533.

## MEDICAMENTE

**Modificarea antibioticelor aminociclitolice. 6. Prepararea 5-deoxikanamicinei B.** Antibioticul kanamicina B poate fi modificată în ceea ce priveşte jumătatea aminociclitolică. Constatîndu-se că îndepărtarea grupei hidroxil din poziţia C-5 a kanamicinei B măreşte activitatea antimicrobiană, autorii au preparat 5-deoxikanamicina; ei au aplicat pentru aceasta reacţiile folosite la prepararea 5-deoxineaminei, pornind de la 1,3,2';6;3''-pentakis-N-(etoxicarbonil)kanamicină B. Structura 5-deoxikanamicinei B a fost stabilită pe cale spectroscopică, anume prin spectre de masă şi spectre 13·C-r.m.n. Drept compus de referinţă pentru spectrele 13·C-r.m.n. a fost folosită 5,6,3';4';-tetradeoxineamina. Activitatea antimicrobiană a 5-deoxikanamicinei a fost testată faţă de diverse microorganisme. Valorile pentru concentraţia inhibitoare minimă sînt similare celor ale kanamicinei B faţă de majoritatea microorganismelor testate.

SUAMI, T., NISHIYAMA, S., ISHIKAWA, Y. şi UMEMURA, E., Bull. Soc. Chem. Jpn., **51**, nr. 8, aug. 1978, p. 2354—2357.

**Aplicarea analizei termodiferenţiale la probleme de stabilitate a capsulelor de tetraciclină şi oxitetraciclină.** Stabilitatea unor formulări farmaceutice depinde, între altele, de compatibilitatea componentului activ din medicament cu celelalte ingrediente din amestec. În afară de compatibilite, un alt aspect important îl reprezintă stabilitatea. Acest din urmă aspect poate fi cercetat în mod sigur şi rapid cu ajutorul analizei termodiferenţiale. Autorii au aplicat această tehnică pentru cercetarea influenţei unor ingrediente (stearat de magneziu, talc şi lactoză) asupra stabilităţii tetraciclinelor. După termogramele obţinute rezultă că stearatul de magneziu influenţează sensibil stabilitatea tetraciclinei, chiar proaspăt pregătită, spre deosebire de talcul şi lactoza, care nu afectează stabilitatea oxitetraciclinei proaspăt preparate dar au o acţiune nefavorabilă asupra acestui medicament după o anumită perioadă de stocare.

GENEIDI, A. SH. şi EL-SAYED, L., Pharm. Ind., **40**, nr. 10, oct. 1978, p. 1074—1076.

**Influenţa tehnicii de încorporare a alginatului de sodiu asupra eficienţei sale de legare şi/sau dezintegrare în tablete de sulfatiazol.** Alginatul de sodiu este un liant favorabil, comparabil cu acacia şi gelatina, în ceea ce priveşte proprietăţile mecanice, la tabletele de lactoză. Autorii au cercetat comportarea lui ca liant pentru tablete de sulfatiazol, în comparaţie cu comportarea altor lianţi: gumă arabică, gelatină, polivinilpirolidonă şi veegum. Ei au constatat că alginatul de sodiu încorporat prin tehnica „pe cale umedă" conferă produsului proprietăţi mecanice superioare decît cel încorporat prin tehnica „pe cale uscată", manifestînd superioritate faţă de gumă arabică şi veegum, dar inferioritate faţă de geletină şi polivinilpirolidonă. În ceea ce priveşte stabilitatea, alginatul de sodiu încorporat prin tehnica „pe cale uscată" este superior veegumului, dar tabletele nu manifestă bune proprietăţi mecanice. Se deduce că tehnica cea mai adecvată pentru încorporarea alginatului de sodiu în tablete de sulfatiazol este „pe cale umedă", concentraţia optimă fiind 3% gr. sau mai mare, proprietăţile mecanice şi comportarea la solubilizare fiind corespunzătoare indicaţiilor farmacopeei britanice.

SAKR, A. M., ELSABBAGH, H. M. şi SHALABY, A. H., Pharm. Ind. **40**, nr. 10, oct. 1978, p. 1080—1086.

**Noi agenţi de îngroşare pe bază de diuretan. Influenţa asupra reologiei şi proprietăţi de aplicare în tehnică a culorilor de dispersie şi a tencuielilor legate prin materiale plastice.** Pentru îngroşarea dispersiilor apoase de polimeri se folosesc produse cu compoziţie chimică dife-

rită: eteri de celuloză, polimerizate, montmoriloniți, caseină, produse cu conținut de silice. Nou în acest domeniu este folosirea ca agenți de îngroșare a unor produse pe bază de diuretan. Întrucît acțiunea unui agent de îngroșare depinde și de tipul dispersiei de polimeri, încercările au fost efectuate pe două dispersii diferite de polimeri. În afară de acțiunea de îngroșare, s-a urmărit și influența asupra reținerii de apă, remarcîndu-se o foarte slabă acțiune de reținere de apă de către pelicule. În continuare, tot pe două dispersii diferite de polimeri, s-a urmărit acțiunea agenților de îngroșare pe bază de diuretan asupra unor vopsele cu luciu de mătase, în ceea ce privește reologia, flocularea pigmentului și uscarea. Pe o suspensie de copolimer acrilatstiren a fost cercetată acțiunea agentului de îngroșare asupra vopselelor mate de interior, la care proporția agentului de îngroșare este mai mare decît la culorile cu luciu de mătase, fără ca însă stabilitatea la depozitare să fie dăunată. Agenții de îngroșare pe bază de diuretan sînt recomandați și la tencuielile cu liant de material plastic, unde se cere o reținere slabă de apă.

KOSSMANN, H. H, Farbe Lack, **84**, nr. 12, dec. 1978, p. 955—961.

**Aprecierea colorimetrică a gradului de floculare la pigmenți minerali colorați.** Acțiunea de colorare a unui pigment mineral colorat este influențată mai ales de mărimea și granulometria particulelor de pigment. Datorită indicilor de reflexie relativ mari ai pigmenților anorganici, imprimarea culorii este influențată hotărîtor de capacitatea de dispersie. Aceasta nu depinde numai de mărimea particulelor, ci și de distanța dintre acestea, adică de înălțimea de pigmentare și de omogenitatea repartiției particulelor în mediu, adică de starea de floculare. Datorită flocularii, la pigmenții minerali colorați pot apare deplasări caracteristice de colorare, în comparație cu pigmenții repartizați ideal. Asemenea floculate sînt considerate concentrații locale mai mari de pigment. S-a stabilit că între distanța dintre particulele de pigment și colorarea de către pigmentul anorganic colorat există o strînsă legătură, astfel încît, pe baza valorii culorii, se pot trage concluzii cu privire la gradul de floculare, respectiv cu privire la concentrația medie în floculat.

LAIBLE, R., Farbe Lack, 84, nr. 12, dec. 1978, p. 942—945.

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Compararea procedeelor de fabricare a oxidului de propenă.** Sînt descrise sumar toate procedeele aplicate industrial pentru fabricarea oxidului de propenă. Procedeele actuale prezintă dezavantajul unei selectivități mici, mai atractiv fiind procedeul clorhidrinării electrolitice. Se prezintă un procedeu nou elaborat la Universitatea din Dortmund, care realizează oxidarea electrolitică a propenei într-o celulă electrolitică cu membrană. Cationitul și anionitul sînt separați complet printr-o membrană schimbătoare de cationi. Reacția chimică ideală este $C_3H_6 + H_2O \rightarrow \rightarrow C_3H_6O + H_2$. S-au calculat cheltuielile de producție pe tona de oxid de propenă. Se apreciază că acest procedeu are o bună șansă de succes.

SIMMROCK, K. H., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 11, noiemb. 1978.

**Tehnologia de producere a aldehidei glutarice din materii prime din R.P.Polonă.** Aldehida glutarică are în prezent o serie de utilizări importante, în special în fabricarea preparatelor farmaceutice. Autorii prezintă o nouă tehnologie de producere a aldehidei glutarice, pornind de la materii prime accesibile, și anume: aldehidă acetică, alcool etilic și acroleină, cu obținere intermediară de acetat dietilic al aldehidei acetice, ester vinil-etilic și 2-etoxi-3,4-dihidro-2H-piran. Estimarea economică efectuată arată că prețul de cost al produsului finit justifică aplicarea procedeului.

KIERSZNICKI, T., MAZURKIEWIEZ, R. și SZEJA, W., Przem. Chem., **57**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 573—575.

## PETROCHIMIE

**Fabricarea butadienei prin dehidrogenare oxidativă.** Este descris procedeul Petro-Tex de dehidrogenare oxidativă a butenelor normale în butadienă, aplicat industrial din anul 1965 și cunoscut sub denumirea de Oxo-D. Avantajele procedeului constau în: consum mai mic de materie primă și de energie, mai mare selectivitate și conversie la o trecere, un catalizator cu o mare stabilitate, care nu necesită regenerare. În grafice și tabele se prezintă efectul variabilelor procesului (raportul $O_2/n\text{-}C_4H_8$, raportul abur/hidrocarbură, temperatura de intrare, viteza spațială, presiunea de intrare) asupra randamentului și selectivității, de unde rezultă domeniul optim de operare. Din compararea performanțelor procedeului Oxo-D cu alte procedee de fabricare a butadienei din *n*-butene, rezultă eficiența sa mai ridicată în întrebuințarea materiei prime și în consumul de combustibil.

WELCH, L. M., CROCE, L. J. și CHRISTMANN, H. F., Hydrocarbon Processing, **57**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 131—136.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea complexometrică a aluminiului și scandiului, utilizînd fluoruri drept reactivi de mascare, la valori scăzute ale *p*H-ului.** Se propune o nouă metodă complexometrică pentru determinarea aluminiului sau a scandiului prin titrare inversă, cu o soluție de sare de bismut (de obicei Bi $(NO_3)_3$, utilizînd drept indicator xilenol-orange. Titrarea se realizează la valori mici ale *p*H-ului (de ordinul 2,5—3,0). Pentru mascarea metalelor însoțitoare (Ba, Sr, Mg, Be, Ca, Mn), se adaugă în proba $NH_4F$, după care se maschează acțiunea dăunătoare a ionilor fluorură cu $H_3BO_3$. Metoda propusă se caracterizează prin sensibilitate.

TIHONOV, V. N., J. Analit. Him., 33, nr. 10, oct. 1978, p. 1904—1910,

**Determinarea argintului în roci și minerale prin extracție și absorbție atomică.** Argintul se întîlnește în roci și minerale la un grad de dispersie avansat și în concentrații relativ mici. Determinarea directă a conținuturilor mici de argint în soluții apoase este de obicei dificilă. Autorii au pus la punct o nouă metodă de dozare cantitativă a argintului, bazată pe formarea unui complex al argintului cu 1-(2-piridilazo)-2-naftol, urmată de extracția acestuia cu metilizobutilcetonă și de determinarea argintului prin absorbție atomică.

SAMCIUK, A. I. și KOVTUN, G. P., J. Analit. Him., 33, nr. 10, oct. 1978 p. 1924—1927.

**Analiza corticosteroizilor în forme farmaceutice complexe cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă presiune: analiza preparatelor pentru uz dermatologic.** Se descrie o metodă pentru separarea și analiza unui grup selecționat de corticosteroizi sintetici cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă presiune, pe o coloană de acid silicic. Utilizînd cinci sisteme diferite de solvenți cu diluții izocratice, s-a obținut o comportare cromatografică distinctă între grupele de diesteri 17—21, monoesteri 21 și acetonide și corticosteroizi neesterificați. Într-o formă de tabel sînt redate valorile $V_R$ și $k'$ pentru 18 corticosteroizi diferiți. Se dau aplicații pentru analiza cantitativă a corticosteroizilor în compoziții, care arată rezultate satisfăcătoare în ce privește precizia și exactitatea. Cromatograful pentru lichide utilizat este foarte simplu, iar coloanele pot fi confecționate și în laborator.

CAVINA, G., MORETTI, G., GALLINELLA, B., ALIMENTI, R. și BARCHIESI, R., Boll. Chim. Farm., **117**, nr. 9, sept. 1978, p. 534—544.

**Eliminarea efectelor de matrice spectrochimică, urmărirea omologiei liniilor şi determinarea limitelor de detectare a microelementelor în rocile silicatice.** Noua metodă analitică elaborată pentru determinarea microelementelor în rocile silicatice prin utilizarea unui arc de curent alternativ permite analiza granitelor şi granodioritelor acide, a rocilor intermediare, cît şi a bazaltelor bazice, prin intermediul unor curbe de etalonare unitare. Aceste rezultate se obţin înlăturînd succesiv efectele de matrice prin determinarea raporturilor optime de amestecare şi de diluare. S-a determinat raportul dintre timpii optimi de preardere şi de expunere, pe baza formei curbei de volatilizare integrală. Optimizarea alegerii perechii de linii analitice s-a făcut cu ajutorul analizei combinate de corelaţie şi regresie; aceste rezultate au fost confruntate în acelaşi timp cu valorile dreptelor de etalonare analitice trasate. Perechile de linii analitice optime au fost utilizate şi pentru determinarea preciziei metodei analitice.

FILO, O. şi MATHERNY, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **98**, nr. 1, 1978, p. 13—28.

## DIVERSE

**Recuperare pe cale pirolitică, a unor materii prime din reziduuri speciale.** Recuperarea unor materii prime din deşeuri prezintă posibilităţi cu aspecte tehnico-economice, multe din asemenea deşeuri fiind surse potenţiale de materii prime. În special tehnica pirolizei, aplicată la obţinerea coxului din huile sau la rafinarea unor produse petroliere, poate fi folosită la descompunerea pe cale termică a unor reziduuri cu conţinut ridicat de compuşi organici. Pentru această tehnică sînt deosebit de adecvate reactoarele cu pat fluidizat şi tamburile rotatorii. Ca example ilustrative sînt descrise piroliza unor deşeuri de materiale plastice, piroliza unor săpunuri vechi, piroliza unor cabluri vechi şi piroliza unor reziduuri speciale, amestecate. Sînt arătate perspectivele economice ale aplicării procedeului de piroliză pentru recuperarea unor materii prime din anumite reziduuri, în R.F.G.

COLLIN, G., GRIGOLEIT, G. şi BRACKER, G.-P., Chem.-Ing.-Tech. **50**, nr. 11, noiemb. 1978, p. 836—841.

**Probleme meteorologice la determinarea înălţimii medii a coşurilor.** Calitatea aerului poate fi îmbunătăţită fie prin diminuarea emisiilor, fie prin diluarea gazelor dăunătoare. Prima cale este greu de realizat. A doua cale, chiar dacă diluează gazele dăunătoare astfel încît să nu stînjenească spaţiul vital al plantelor, animalelor şi oamenilor, nu conduce la o reducere a încărcării globale a atmosferii. Pentru ca limita de concentraţie a substanţei dăunătoare pe sol să nu fie depăşită, se construiesc coşuri. Pentru respectarea unei anumite înălţimi de coş trebuie să se ţină seamă de diferiţi parametri, care nu sînt independenţi între ei. În R.F.G., înălţimea necesară de coş este determinată după codul „TA Luft", care permite o serie de simplificări referitoare la parametrii de staţionaritate şi omogenitate, parametrii meteorologici şi de structură topografică, adsorbţia substanţelor dăunătoare la suprafaţa solului etc., parametrii ai căror influenţă este discutată. Sînt indicate metode îmbunătăţite pentru determinarea înălţimii minime necesare a coşurilor.

MANIER, G., Chem.-Ing.-Tech., **50**, nr. 11. noiemb. 1978, p. 831—836.

**Simularea fotochimiei stratosferice.** S-a elaborat un model pentru simularea reacţiilor fotochimice din stratosferă, care s-a aplicat rezolvării pe un calculator. Se descriu reacţiile chimice, speciile implicate, caracteristicile cinetice şi fotochimice şi, în mai mică măsură, programul elaborat. Prin acest program s-au determinat şi se prezintă grafic concentraţiile (mol/cm$^3$) următoarelor specii: OH, O, $HO_2$, NO, $NO_2$ şi $O_3$, în funcţie de altitudine (15—50 km).

STABLER, R. N. şi CHESICK, J. P., J. Chem. Educ., **55**, nr. 8, aug. 1978, p. 504—508.

**„Ruhr-100"—un procedeu dezvoltat pe baza procedeelor de gazificare Lurgi.** Prima instalaţie de prelucrare a cărbunilor pentru fabricarea de gaz de oraş a fost construită în 1935/36. La Dorsten (R.F.G.) a funcţionat o instalaţie de gazificare sub presiune (Lurgi), în intervalul anilor 1955—1967. Pe baza acestui procedeu Lurgi, s-a dezvoltat procedeul „Ruhr-100" care urmăreşte mărirea cantităţilor de cărbune prelucrat prin ridicarea presiunii la 100 at, întrebuinţarea unor varietăţi diferite de cărbune şi reducerea cantităţilor de produse secundare. Instalaţia-pilot va fi pusă în funcţiune în aprilie 1979 şi pe ea sînt programate testări pe o perioadă de cinci ani. Se prezintă schema operaţiilor din proces şi schiţa reactorului de gazificare.

PEYRER, H. P., Erdoel-Erdgas-Z., **94**, nr. 10, oct. 1978, p. 362—367.

**Siguranţa în întrebuinţarea metanolului şi a amestecurilor de benzină-metanol în calitate de carburant.** S-au măsurat experimental punctele de inflamare limitele de inflamabilitate şi viteza de ardere laminară în amestecurile vaporilor în echilibru cu lichidul benzină-metanol. Este descrisă aparatura utilizată pentru fiecare dintre cele trei tipuri de determinării. Aceste grupe de proprietăţi permit evaluarea pericolului şi, respectiv, adoptarea măsurilor de siguranţă în obţinerea, depozitarea şi transportul amestecului de benzină-metanol.

FIUMARA, A., CRESCITELLI, S., RUSSO, G. şi TUFANO, V., Riv. Combustibili, **32**, nr. 7—8, iul-aug. 1978, p. 260—270.

**Metanolul în rafinării.** Întrebuinţarea metanolului în calitate de component al benzinelor ridică multe probleme privind realizarea de noi reţete de amestec. S-a elaborat acest studiu pentru a determina efectul metanolului asupra producerii de benzină premium, pe baza schemelor de rafinare comune aplicate în rafinăriile din Italia. S-au studiat următoarele posibile reţete de amestec: 1) benzină de distilare atmosferică + benzină de reformare catalitică + fracţiune $C_4$ + metanol, 2) ca la punctul de mai sus, dar cu izomerizarea fracţiunii $C_5$—$C_6$, 3) benzină DA + benzină RC + benzină de cracare catalitică + benzină de alchilare + fracţiune $C_4$ + metanol. Pe lîngă obţinerea unei cifre octanice de 98—99 RM cu maximum 0,6 g Pb/l, s-au impus şi alte cerinţe. Rezultatele sînt prezentate în tabele din care reies diferitele reţete de amestec pentru cele trei variante privind componentele de amestec şi proprietăţile benzinei astfel obţinute.

PECCI, G. şi GARIBALDI, P., Riv. Combustibili, **32**, nr. 7—8, iul.-aug. 1978, p. 251—259.

* * *

# recenzie

***Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nummer 51. Protactinium. Ergänzungsband 1. Element. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Nr. 51. Protactiniu.** Volum suplimentar 1. **Elementul.** Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.

Elementul 94, protactiniul, a fost descoperit în primii ani după descoperirea radioactivității. Prezis de Mendeleev în 1872, protactiniul a fost pus în evidență în 1913, în două laboratoare diferite, de către echipele conduse de Fajans și Soddy. Deși protactiniul este un element natural, dificultățile legate de izolarea lui din minereuri au făcut aproape imposibilă studierea detaliată a proprietăților fizice și chimice ale acestui element. După 1950 studierea protactiniului a fost facilitată de izolarea a circa 100 g pentaoxid de protactiniu ($^{231}Pa_2O_5$) din reziduurile de la prelucrarea uraniului consumat în reactoarele nucleare, la rafinăria de uraniu de la Springfield (Anglia). Interesul pentru protactiniu este determinat de faptul că izotopul $^{233}Pa$ este un intermediar în transformarea $^{232}Th$ în $^{233}U$ și deci influențează mult proprietățile de „breeding" ale reactorilor nucleari cu toriu („de temperatură înaltă").

Protactiniul are un singur izotop cu viață lungă, $^{231}Pa$. Elementul și compușii săi trebuie mînuiți cu aceleași precauții ca și elementele transurane, deci poate fi studiat numai în puține laboratoare, foarte bine echipate și specializate în acest scop. Interesul pentru protactiniu a fost viu după 1960 și s-a manifestat și în desfășurarea a trei simpozioane dedicate acestui element, dar în prezent aproape toată cantitatea de $^{231}Pa_2O_3$ izolată în Anglia a fost consumată și numărul publicațiilor a început să scadă. Acest volum s-a publicat deci la încheierea unei perioade de cercetare intensă a protactiniului și sintetizează rezultatele obținute, conținînd literatura publicată pînă în anul 1975. Este un supliment la volumul de bază apărut în 1942, aducînd la zi informațiile despre acest element. Volumul încheie seria despre actinidele ușoare și va fi urmat în tratatul Gmelin de volume dedicate uraniului și toriului.

Editat de C. Keller, tratatul a fost elaborat de specialiști de la Institutele de radiochimie, Biologia radiațiilor și Chimie fierbinte ale Centrului de Cercetări nucleare de la Karlsruhe, R.F.G. (E. Gantner, B. Kanellakopoulos, C. Keller, H. Münzel, A. Seidel) și de la Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Anglia (D. Brown).

Volumul conține următoarele capitole: 1. Istoric; 2. Ocurențe (izotopii naturali ai protactiniului; sinteza cantităților măsurabile de protactiniu în reacții nucleare; procedee de izolare a $^{231}Pa$ și $^{233}Pa$); 3. Izotopii protactiniului și proprietățile lor (structură și dezintegrare; reacții nucleare); 4. Izolarea și purificarea unor izotopi (Pa-231, Pa-233, Pa-234 m ($UX_2$) și Pa-234 (UZ); 5. Proprietățile generale ale atomului și ale ionilor de protactiniu; 6. Chimia analitică a protactiniului (metode de detecție; metode de separare prin precipitare, extracție, schimb ionic, cromatografie, electroforeză, electrodepunere, metode neapoase; metode de determinare prin măsurarea radiației alfa, spectrometrie gamma, analiză prin activare, alte metode spectroscopice); 7. Întrebuințări (datări de sedimente marine, detectori pentru spectre neutronice, catalizatori, calibrarea aparaturii pentru spectre de emisie de raze X); 8. Efectul radioactivității asupra comportării chimice; 9. Probleme sanitare, de securitate și control în mînuire (radiotoxicitate, iradiere); 40. Biologia protactiniului (metabolism și eliminare, acumulare în animalele marine, detecție în urină). Volumul este ilustrat cu 108 figuri (1 fotografie în culori) și 9 scheme de dezintegrare radioactivă a izotopilor de protactiniu.

Deși pentru chimiști protactiniul este o curiozitate de laborator, acest element a fost studiat mai bine decît unele elemente clasice, neradioactive. În cunoștințele despre protactiniu mai există încă totuși goluri mari (de exemplu despre hidruri, nitruri, sulfuri, chimia și termodinamica compușilor săi în stare solidă, chimia soluțiilor apoase). Se speră că după 1980 ne putem aștepta la o nouă perioadă de investigare intensă a acestui element, cînd prelucrarea combustibilului nuclear consumat în reactorii nucleari de temperatură înaltă va furniza o nouă cantitate însemnată de $^{231}Pa$.

Compușii protactiniului în stare solidă au proprietăți similare cu cei ai actinidelor, dar în soluții apoase se aseamănă cu niobiul și tantalul. Astfel, compușii obținuți prin reacții în stare solidă sînt izostructurali cu derivații actinidelor pentavalente. În soluții apoase Pa(V) este stabil numai în prezența HF și $H_2SO_4$ concentrat, dar hidrolizează chiar în HCl și $HNO_3$ concentrat. Din cauza hidrolizei datele obținute pînă acum despre comportarea protactiniului în soluții apoase diluate au numai valoare calitativă.

Se cunosc cu certitudine două stări de oxidare a protactiniului în soluții și în stare solidă: +4 și +5. Gradul de oxidare +3 (menționat în $PaI_3$) necesită încă o confirmare. Protactiniul (+4) este nestabil în soluții apoase, dar este stabil în stare solidă. Se obține prin reducerea compușilor solizi cu aluminiu sau hidrogen la temperatură înaltă. În schimb se cunosc compuși organometalici numai de la Pa(IV), chiar dacă se pleacă de la Pa(V), de exemplu prepararea $Pa(C_5H_5)_4$ din $PaCl_5$ și $Be(C_5H_5)_2$.

Protactiniul metalic este cunoscut în două forme cristaline. Se poate transforma în hidruri, nitruri, halogenuri sau compuși intermetalici.

În prezent se cunosc 19 izotopi ai protactiniului, dar numai doi ($^{231}Pa$ și $^{234}Pa$) se găsesc în natură. Ceilalți au viață scurtă și au fost sintetizați prin reacții nucleare. Izotopii $^{231}Pa$ și $^{233}Pa$ au importanță în tehnologia nucleară, pentru că se formează în combustibilul nuclear utilizat în reactorii de temperatură înaltă și în reactorii cu săruri topite, care folosesc $^{232}Th$ și $^{233}U$ drept combustibil.

Cartea conține un mare volum de date interesante și utile, multe dintre ele publicate pentru prima dată și accesibile anterior numai unui cerc restrîns de specialiști, sub forma unor rapoarte ale ORNL (SUA), AERE Harwell (Anglia), sau materiale ale unor conferințe de specialitate. Prin publicarea acestui volum cercurile largi de chimiști își pot da seama de volumul de date acumulate despre acest element mai puțin cunoscut și pot face comparații mai documentate între chimia actinidelor și a lantanidelor. Pentru specialiștii din domeniul chimiei nucleare și radiochimiei lucrarea are o valoare documentară deosebită.

I. HAIDUC

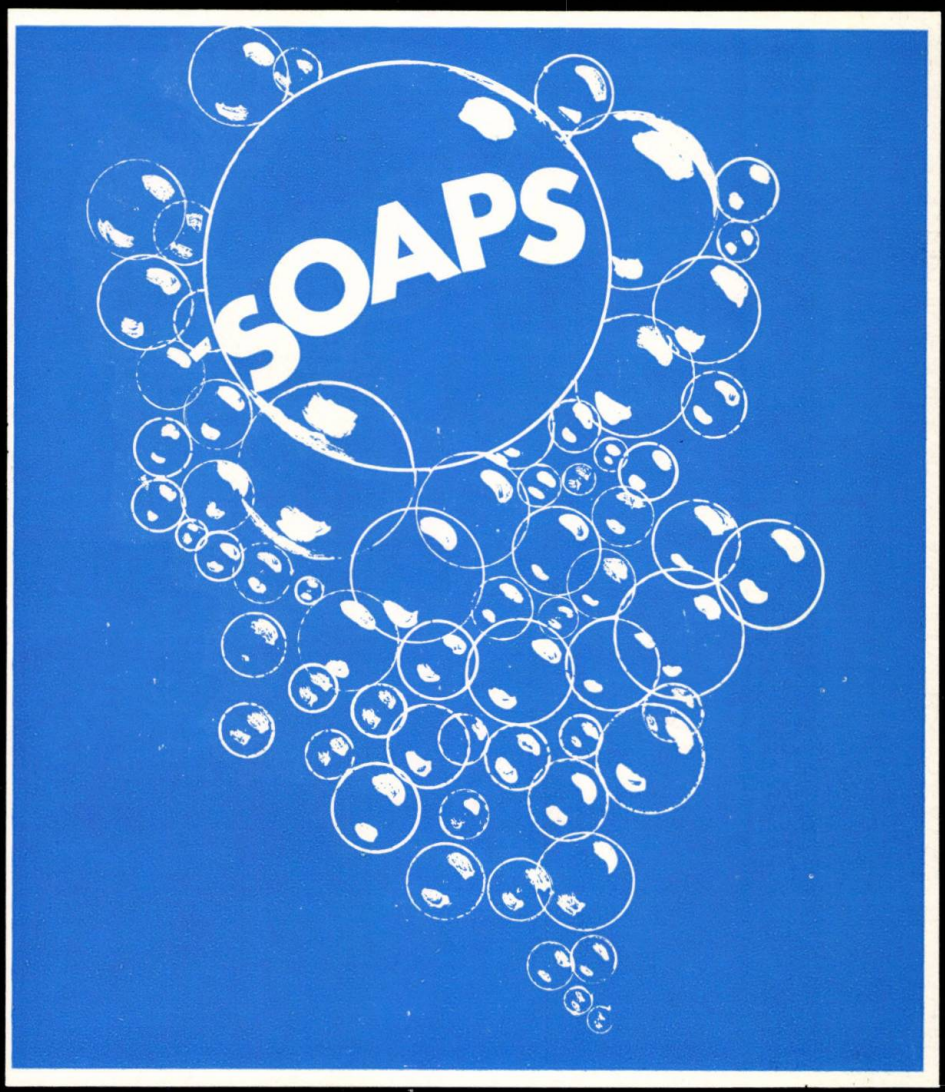
**INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE**
OFICIUL DE INFORMARE DOCUMENTARĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ
**REVISTA DE CHIMIE**
Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, CP 12—202 București, Sectorul VII

Editor și administrator: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul V; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.5.03.40. BN R.S.R, filiala sectorului 1; abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa editurii; de vînzare la librăriile din țară; prețul unui exemplar: 8 lei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Departamentul export-import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/10634/1978.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

# romanian cosmetic toilet




CHIMIMPORTEXPORT
BUCUREȘTI

Exporter :
CHIMIMPORTEXPORT
10, Republicii Blvd.
Telephone : 16.06.36
Telex : 011184, 011185
P.O.B.: 1—74
Cables : CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA

The toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.
Cosmetic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

Among these :

GIUVAER, SCOICA, FLORI DE MUNTE, LEBĂDA, PERLA LUX, VIS LUX.

Exporter: CHIMIMPORTEXPORT — 10, Republicii Blvd.; P.O.B.: 1—74; Telex: 011184 and 011185; Telephone: 16 06 36
Cables: CHIMIMPORTEXPORT ✧ Bucharest—ROMANIA

# ROMANIAN AGRICULTURAL CHEMICALS

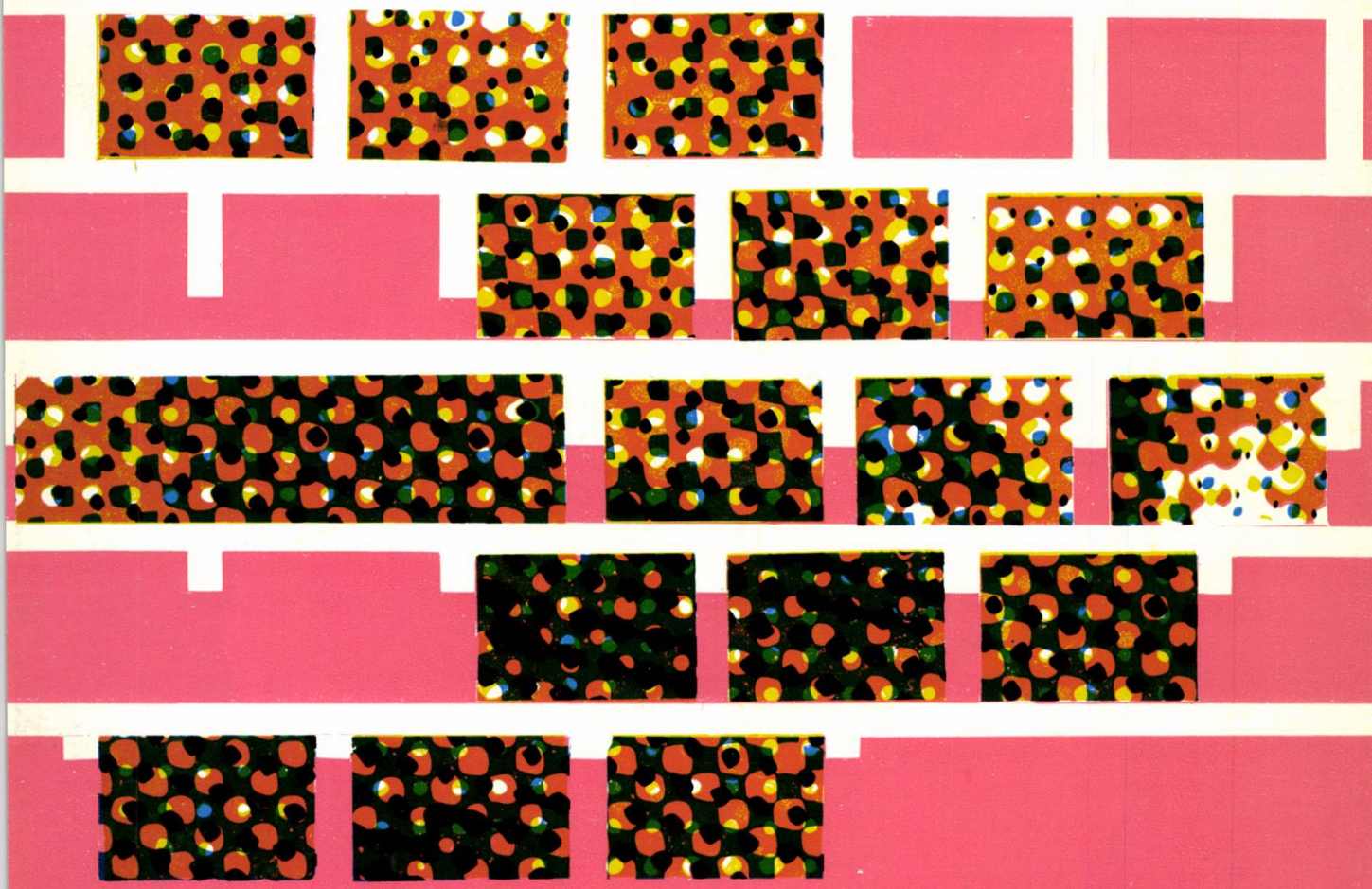
INSECTICIDES: *Hexacloran®* (hexachloro-cyclohexane) 30% gamma isomer and technical 13% gamma isomer; *Detoxan®* (dichloro-diphenyl-trichloroethane) technical, 70% ppi; *Dimethoate*, 40% [0,0-Dimethyl S-(N-methylcarbamoyl-methyl) phosphorodithioate]; *Lindane*, 99% gamma isomer (4,6-Dinitro-2-0-sec-butyl phenol) technical, min. 92% and conditioned, 25±1.5% active substance content; 0,0-Dimethyl phosphorodithioate ester of diethyl mercaptosuccinate

HERBICIDES: Dimethylamine salt of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, min. 40% DMA salt

FUNGICIDES: Sulphur Powder, min. 92% S (ground, min. 99.4% S and wettable powder, min. 80% S)

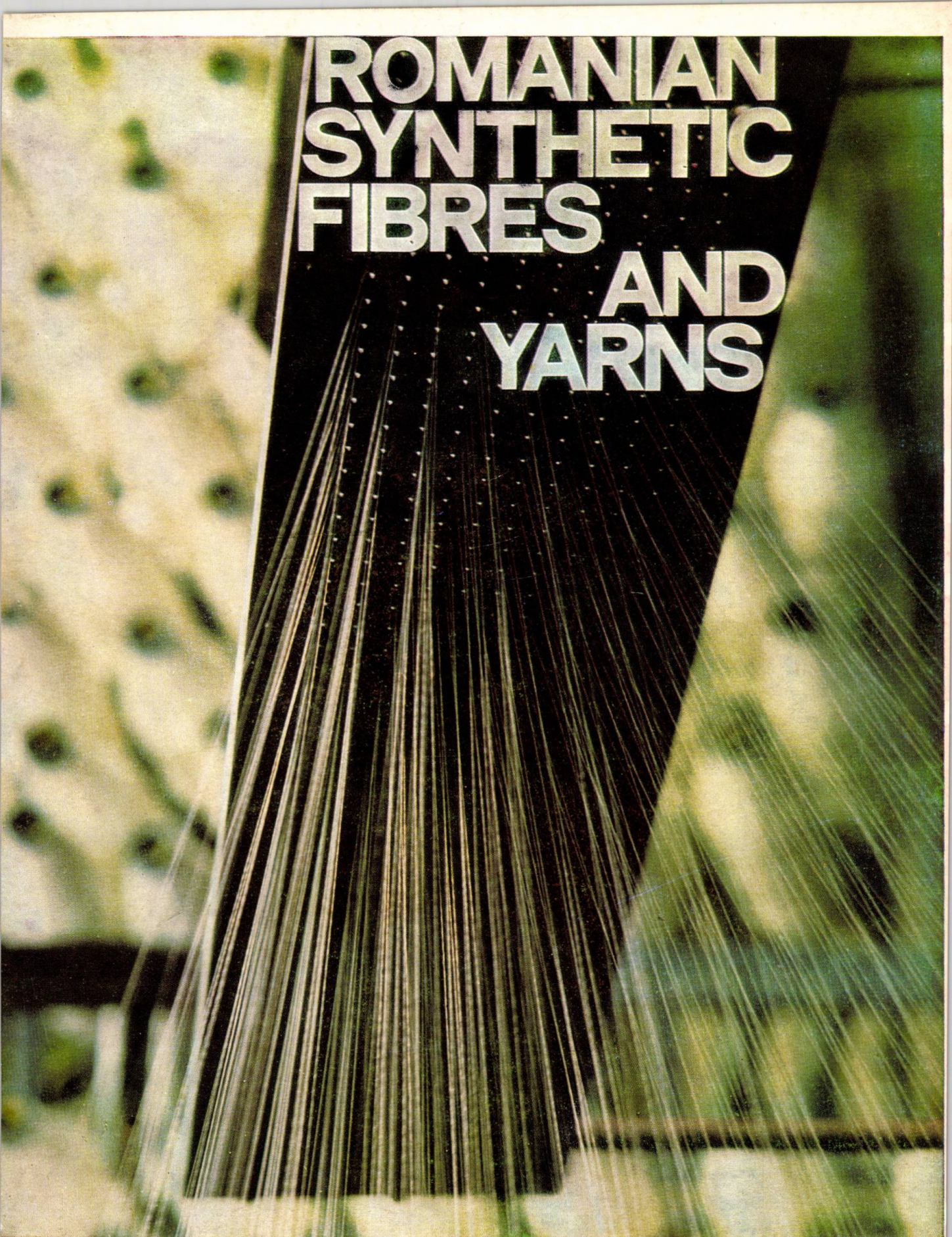
Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
BUCHAREST — ROMANIA
10, Republicii Bvd.,
Telephone: 16.06.36
P.O.B.: 525
Telex: 011184, 011185
Cables: CHIMIMPORT-EXPORT — Bucharest — ROMANIA

# ROMANIAN
# PLASTICS MATERIALS



ROSEVIL® and OLTVIL® — polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA® — polyethylene
ARGETER® — polystyrene
ARGEPOL® — acrylonitrile butadienestyrenic copolymers


Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Bvd.,
Telephone: 16.06.36;
P.O.B.: 1—74; Telex: 011184, 011185; Cables:
CHIMIMPORTEXPORT —
Bucharest — Romania

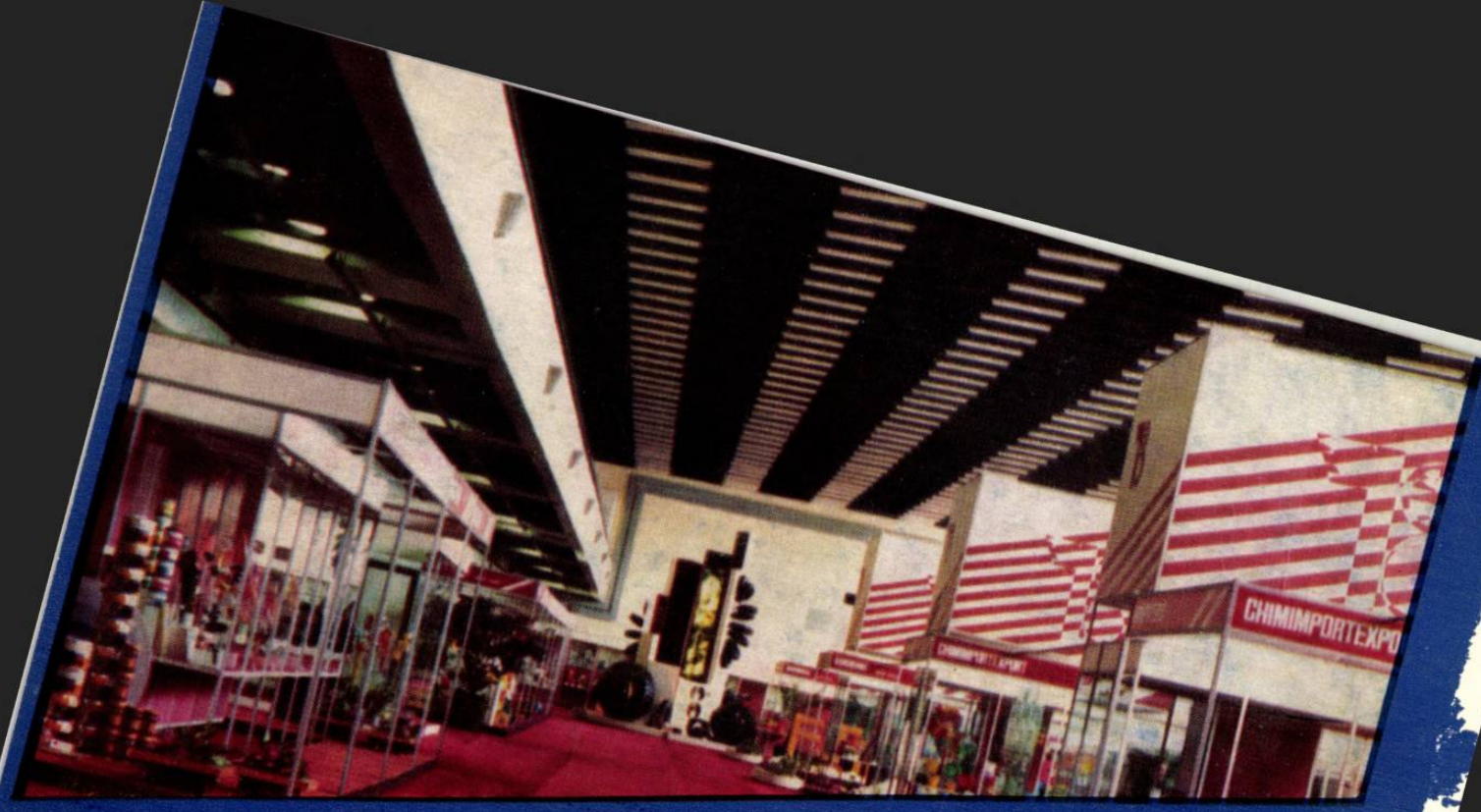



| | |
|---|---|
| ELANA® | polyacryle fibres |
| ELON® | polyamide fibres and yarns |
| EROM® | polyester fibres and yarns |
| UNATEX PP® | polypropylene fibres |

Exporter: DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA




# THE INTERNATIONAL CHEMISTRY SHOW

## third edition :: bucharest·romania : may 4·12, 1979

19 JUN 1979

GROUPS OF PRODUCTS:

- Machinery, equipment and installations for the chemical, plastics and rubber industry, relevant licences, patents, know-how, specialist literature
- Measuring, control and supervision machines and apparatus, laboratory installations and apparatus
- Chemicals (chlorosodium products, reagents, lacquers and paints, inks, chemical fertilizers and pesticides)
- Pharmaceuticals
- Dental material
- Raw materials for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industry
- Plastic articles for industrial use and consumer goods
- Rubber articles, tyres
- Chemical fibres and yarns
- Cosmetics and perfumery products, soaps
- Oils, lubricants, paraffin, ceresine
- Photographic materials
- Packings for chemicals